

OCT 28 1927

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

48. Band, 5. und 6. Heft

(Mit 30 Textfiguren)

(Ausgegeben am 20. August 1927)

Wien 1927

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Suida H. und Pöll H. , Über die Zusammensetzung der Acetonöle	167
Kohn M. und Sußmann J. J. , Über einige vom <i>o</i> -Chlorphenol sich herleitende Halogenphenole. XXII. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 2 Textfiguren)	193
Kohn M. und Sußmann J. J. , Über den Diphenyläther des 2, 5-Dioxychinons und verwandte Verbindungen. XXIII. Mitteilung über Bromphenole . .	203
Kohn M. und Pfeifer J. , Dehalogenierungen von Bromphenolen. XXIV. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 1 Textfigur)	211
Kohn M. und Pfeifer J. , Halogenierungen von Chlorphenolen. XXV. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 2 Textfiguren)	231
Groß Ph. , Über Verdünnungswärmen von Elektrolytlösungen	243
Dworzak A. und Pfifferling P. , Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde . .	251
Sigmund F. und Marchart G. , Über das Verhalten von Aldehydacetalen bei der Hydrierung nach Sabatier und Senderens (Bildung von Äthern aus Acetalen)	267
Schmid L. , Über die Sterine des Huflattichs (<i>Tussilago farfara</i>)	289
Müller W. J. und Noack E. , Über die Passivität des Chroms. (Mit 16 Textfiguren)	293
Dischendorfer O. und Danziger W. , Zur Oxydation des β -Naphthols . . .	315
Weiß R. und Luft S. , Über Derivate des 1, 3-Diphenylhydrindens	337
Kohn M. und Rabinowitsch F. , Über das 2, 4, 6-Trichlor-3-bromphenol und das 2-Chlor-4, 6-dibromphenol. XXVI. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 2 Textfiguren)	347
Kohn M. und Rabinowitsch F. , Über das bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf das Tetrabrom- <i>o</i> -kresol entstehende Dibrom- <i>o</i> -kresol. XXVII. Mitteilung über Bromphenole	361
Philippi E. und Seka R. , Über die Oxydation von Holzkohle mit Schwefelsäure. (Mit 7 Textfiguren)	375
Hernler F. , Zur Kenntnis im Phenylkern substituierter Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4	391

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Pongratz A.**, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XIII. Mitteilung.)
- Dischendorfer O.**, Über *o*-Nitrobenzal-di- β -naphthol.

Über die Zusammensetzung der Acetonöle¹

Von

Hermann Suida und Hans Pöll

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe an der
Technischen Hochschule Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Die Acetonöle sind die regelmäßigen Begleiter des Acetons, wenn dieses aus Holzessigsäure hergestellt wird. Aber auch bei der katalytischen Umwandlung reiner Essigsäure zu Aceton entstehen Öle, die mit den Acetonölen der Holzessigsäure gewisse Verwandtschaft besitzen.

Über die Zusammensetzung der Acetonöle ist nicht viel bekannt, wiewohl diese Öle ein ziemlich begehrtes Handelsprodukt geworden sind. Bloß einzelne chemische Individuen wurden in den »weißen Acetonölen«, deren obere Siedegrenze bei 120° liegt, von Wolfes² und im höhersiedenden Anteil der gelben Öle, Siedepunkt oberhalb 150°, von Pringsheim und Bondi³ isoliert, ohne daß über die quantitative Zusammensetzung des Ölgemisches irgendwelche Angaben gemacht wurden.

Es ist nicht leicht, ein solches Ölgemisch, das aus zahlreichen Komponenten besteht, quantitativ zu zerlegen und doch ist es begehrenswert, hierüber einen Aufschluß zu erhalten, da die Ketone ausgezeichnete Lösungsmittel, besonders für Zelluloseester, sind. In dieser Hinsicht bieten gerade die bis gegen 150° siedenden Anteile das größte Interesse.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir rohes, dunkles, gelbes Ketonöl aus dem Fabrikationsprozeß des Acetons, das uns von der Bosnischen Holzverkohlungs-A. G. zur Verfügung gestellt worden war. Die leicht veränderlichen Bestandteile, welche auch das starke Nachdunkeln der frisch destillierten Öle bedingen und welche ihren Wert herabsetzen, haben wir weitgehend durch Vorbehandlung mit Salzsäure und Kalk bei gewöhnlicher Temperatur entfernt.⁴

Die Reinigungsverluste betragen zirka 8%. Die durch diese Vorbehandlung entfernten ungesättigten Verbindungen waren also

¹ Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1927, p. 505.

² Chemiker-Zeitung 14, 1141 (1890).

³ Ber. 58, p. 1409 bis 1416 (1925).

⁴ Vgl. technische Reinigung von Acetonölen, D. R. P. Nr. 83.439 (1894) und D. R. P. Nr. 119.880 (1900).

von unseren Untersuchungen ausgeschlossen. Es handelt sich dabei um Aldehyde (wahrscheinlich ungesättigte) und ungesättigte Ketone, da die rohen Öle deutlich Aldehydreaktion zeigen, die gereinigten aber vollständig frei von Aldehyden sind. Die ungesättigten Ketone sind durch diese Behandlung nicht restlos zu entfernen. In dem bis 150° siedenden Anteil der gereinigten Öle fanden wir Mesityloxyd und 3-Methyl-hexen-(3)-on-(5). Es ist freilich nicht ausgeschlossen, daß diese beiden Verbindungen erst bei der Vorbehandlung der rohen Öle mit Salzsäure durch Kondensation aus Aceton einerseits und aus Aceton und Äthylmethylketon andererseits entstanden wären. Es spielt dieser Umstand jedoch keine große Rolle, da die Entstehung der Ketonöle beim Erhitzen von Graukalk zum Teil ebenfalls durch Kondensation von Primärindividuen erklärt werden muß, sich also der gleiche Vorgang schon bei der Entstehung der Öle zum mindesten abspielen kann. Jedenfalls ist der Gehalt der Öle an solchen ungesättigten Verbindungen ein sehr viel höherer. Pringsheim und Bondi¹ haben in den über 150° siedenden Anteilen der Öle auch reichlich ungesättigte Verbindungen, und zwar Aldehyde und Ketone nachweisen können. Eine Angabe, um welche Mengen von solchen Verbindungen es sich in den untersuchten Ölen handelt, ist in ihrer Veröffentlichung nicht enthalten. Auffallend ist, daß sie zyklische Ketone isolierten, während wir in den niedrigersiedenden Anteilen überhaupt keine zyklischen Verbindungen fanden. Auch Wolfes² hat im weißen Acetonöl Zyklopentanon gefunden. Es scheint demnach die Zusammensetzung der Ketonöle nicht immer die gleiche zu sein, sondern es hat den Anschein, daß je nach dem Grad der Erhitzung bei der Ketonbildung aus den Kalksalzen die primär entstandenen aliphatischen symmetrischen und unsymmetrischen Ketone durch Kondensation zunächst ungesättigte Ketone, weiterhin zyklische Verbindungen (Ketone und schließlich Kohlenwasserstoffe) liefern können. Andererseits ist die Bildung von Aldehyden durch den im Graukalk stets vorhandenen Ameisensauren Kalk erklärt.

Man wird im allgemeinen um so reinere, einfache Ketone erhalten, um so weniger ungesättigte Aldehyde und Ketone und zyklische Verbindungen, je schonender die Ketonbildung, bei je niedrigeren Temperaturen sie erfolgte.

Das qualitative und quantitative Ergebnis unserer Arbeit ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Der bis 150° siedende, vorgereinigte Anteil des rohen gelben Acetonöles, d. s. 50% desselben, besteht aus folgenden Verbindungen:

¹ l. c.

² l. c.

Bezeichnung der Verbindung	Beobachteter Siedepunkt bei normalem Druck	d_{15}^{15} beobachtet	Gewichts- prozent von vorgereinigtem Ketonöl zirka
Aceton	56—57°	0·7991	2·3
Methyl-äthyl-keton [Butanon]	78°	0·8103	5·8
Methyl- <i>i</i> -propyl-keton [Methyl-3-bu- tanon-2]	93—94°	0·815	2·1
Methyl- <i>n</i> -propyl-keton [Pentanon-2] ..	100—102°	0·8123	32·6
Methyl- <i>i</i> -butyl-keton [Methyl-4-pen- tanon-2]	116—117°	0·8156	7·6
Methyl-äthyl-aceton [Methyl-3-pen- tanon-2]	118—119°	0·8145	7·6
Äthyl- <i>n</i> -propyl-keton [Hexanon-3]...	122—124°	0·816	0·6
Methyl- <i>n</i> -butyl-keton [Hexanon-2]...	126—127°	0·8174	14·5
Mesityloxyd [2-Methyl-penten-(2)- -on-(4)].....	128—129°	0·8612	3·8
<i>n</i> -Propyl- <i>i</i> -propyl-keton [2-Methyl- hexanon-(3)].....	130—131°	0·8216	4·6
as. Diäthyl-aceton [3-Äthyl-penta- non-(2)]	136—137°	0·823	9·0
3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)	147—148°	0·8701	12·5
Methyl- <i>n</i> -amyl-keton [Heptanon-2] ..	151—152°	0·8202	4·6
			100·0

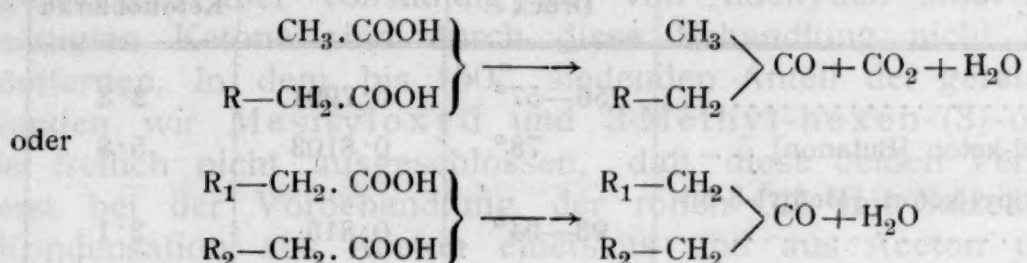
Von den angegebenen Ketonen waren bisher in den Ketonölen nachgewiesen worden:

Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon, Methylpropylketon und Methylbutylketon (Wolfes). Die anderen Verbindungen haben wir neu identifiziert. Auch diese sind durchwegs aus der Literatur bekannt, aber teilweise recht mangelhaft beschrieben.

In den Ketonölen finden sich also hauptsächlich Methylketone vor. Da die Essigsäure in Holzessig weit überwiegt, so ist es erklärlich, daß, sei es aus gemischten Kalksalzen, sei es durch die Einwirkung gewisser Salze verschiedener Säuren aufeinander, der Essigsäurerest sich mit den Resten einer Homologensäure zu einem Methylketon verbindet. Dies wird auch der Fall sein, wenn man konzentrierte Rohholzessigsäure katalytisch in Aceton und Ketone überführt.

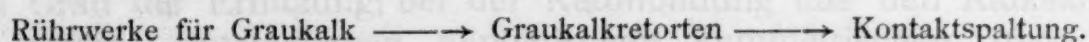
Bei den Untersuchungen des einen von uns über dieses Kontaktaceton aus konzentrierter Rohholzessigsäure wurde Ketonöl ganz ähnlicher Art wie aus Graukalk gewonnen. Aber, wie schon

erwähnt, bildet sich Ketonöl auch bei der Verwendung von reiner Essigsäure. Nicht alle so entstandenen Ketone lassen sich durch die normale Reaktion



erklären. Es müssen auch noch Absplitterungen von CH_3 -Gruppen eintreten, was damit bestätigt erscheint, daß beim Erhitzen von Graukalk unkondensierbare Gase entstehen, und daß im Abgas der Kontaktsplaltung neben Kohlensäure stets Methan und Spuren von Wasserstoff aufzufinden sind. Die Kontaktsplaltung ist eine weitaus schonendere Reaktion als die Ketonbildung aus den Kalksalzen. Während erstere sich glatt bei 400° und darunter durchführen läßt, sind für die Kalksplaltung etwa 500° erforderlich und es werden oft höhere Temperaturen beobachtet.

Rührwerksapparate geben sohin Öle anderer Zusammensetzung als die bei gleichmäßigerer Temperatur arbeitenden Retortenapparate. Die Ketonöle der Kontaktsplaltung sind reiner und weniger polymerisiert als die Öle aus den alten Rührwerksapparaten der Graukalksplaltung. Die Ausbeuten an Aceton und reinen aliphatischen Ketonölen, bezogen auf die eingesetzte Rohessigsäure, steigen in der Reihe:



Kurz, wir haben es mit einem nebenhergehenden Krackprozeß zu tun, der um so mehr verschwindet, je günstiger die Arbeitsbedingungen sind und je niedriger die Ketonbildungstemperatur liegt.

Die Vermutungen von Nef¹ scheinen zuzutreffen und andere Andeutungen der älteren Literatur² geben sogar experimentelle Anhaltspunkte dafür.

Wir haben uns durch Versuche vergewissert, daß der Krackprozeß mehr oder weniger hier mitspielt und berichten am Schluß des experimentellen Teiles über Ketonisierungen aus verschiedenen Gemischen von reinem, essigsauem und buttersauem Kalk. Wir beobachteten einerseits die Mesityloxydbildung, also Kondensation von Primärprodukten, und die Bildung von Äthylpropylketon und Methyläthylketon, welche Ketone nur durch Abspaltung von CH_3 -Gruppen aus den Primärketonen entstanden sein können.

¹ Ann. 310, 334 (1900).

² Beilsteins Handbuch, IV. Aufl., Bd. I, p. 676.

Selten findet man in der Literatur eine quantitative Aufarbeitung solcher natürlicher oder im Fabrikationsprozesse anfallender Gemenge angeführt. Es erscheint uns daher angebracht, im experimentellen Teil wenigstens auszugsweise unsere Aufarbeitungsmethodik wiederzugeben. Die erste Zerlegung der gereinigten Rohöle ist aus der Tabelle der Fraktionen zu entnehmen. Die Fraktionierung erfolgte zweimal über eine 2 m lange Kolonne mit wassergekühltem Dephlegmator. Die Zerlegung der einzelnen Fraktionen bis zum Siedepunkt 150° C. bei Normaldruck erfolgte zunächst derart, daß durch Ausschütteln mit Wasser Aceton und Butanon bei den niedrigsiedenden Fraktionen abgetrennt wurde. Die wasserunlöslichen Anteile, beziehungsweise die wasserunlöslichen Fraktionen wurden nun einer Trennung mit 40prozentiger Bisulfitlösung unterworfen. Petrenko-Kritschenko¹ hat gezeigt, daß die Methylketone gegenüber den anderen Ketonen eine besonders große Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung der Bisulfitverbindungen aufweisen. Es läge also eine Trennung der Ketone auf diese Weise im Bereich der Möglichkeit. Dem gegenüber steht die ältere Angabe von Michael,² daß in Gegenwart von Methylketonen auch andere Ketone teilweise in die Bisulfitverbindungen übergehen, also mitgerissen werden, daß sohin eine einigermaßen scharfe Trennung auf diese Weise nicht durchführbar ist. Auch die teilweise wachsartige, ölige Beschaffenheit der Bisulfitverbindungen macht eine Reinabscheidung der Ketone auf diese Weise unmöglich. Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß sich die Bisulfitmethode trotzdem für die Trennung von solchen Ketongemischen recht gut anwenden läßt, wenn man sich des Kunstgriffes bedient, die roh abgeschiedene Masse der Bisulfitadditionsprodukte in viel reinem Wasser anzurühren, so daß die stabilen Additionsprodukte der Methylketone unzersetzt in Lösung gehen, während die labilen Verbindungen hierbei vollständig aufgespalten werden und die in Freiheit gesetzten Ketone sich als Öle klar abscheiden. Das ursprüngliche Filtrat der rohen Masse der Bisulfitverbindungen scheidet sich durch starkes Verdünnen mit Wasser ebenfalls in eine klare Lösung, welche noch Bisulfitverbindungen enthält, während die Nichtmethylketone als Öle abgeschieden werden. Diese Methode bewährte sich fast bei allen von uns untersuchten Fraktionen. Es sei nebenbei bemerkt, daß sich diese Trennungsmethode auch auf das nicht fraktionierte Acetonöl anwenden läßt.

Dort, wo die Bisulfitmethode nicht gleich zu Anfang ein günstiges Ergebnis lieferte, wurde die Trennung der Fraktionen mit Hilfe von phosphorsaurem Semicarbazid nach Michael,³ beziehungsweise auch durch sorgfältige fraktionierte Destillation

¹ Ann. 341, 163 (1905).

² J. pr. [2], 60, 349 (1899).

³ Ber. 39, 2146 (1906).

weitergeführt. Gemische von Methylketonen, die sich weder durch Bisulfitverbindungen, noch infolge der naheliegenden Siedepunkte durch fraktionierte Destillation trennen ließen, wurden der Oxydation unterworfen und durch Bestimmung der Spaltstücke identifiziert. Wegen besonderer, in einzelnen Fällen angewandter Kunstgriffe verweisen wir auf den experimentellen Teil.

Die Identifizierung der rein abgeschiedenen Individuen erfolgte durch Herstellung der Semicarbazone, der Oxime, durch oxydative Spaltung und Identifizierung der Spaltstücke, schließlich bei ungesättigten Ketonen durch Hydrierung mit Palladium, überdies wurden in einzelnen Fällen die schmelzpunkt reinen Semicarbazone gespalten und die regenerierten Ketone analysiert.

Experimenteller Teil.

I. Kennzeichnung des Acetonöles nach Schweizer Vorschriften:

Farbe und Durchsicht: dunkelrotbraun, klar. Dichte bei 20° C.: 0.884.

Probepdestillation von 500 cm³ Rohöl:

60 bis 75°	1.2%
75 „ 80°	3.6
80 „ 150°	43.6
150 „ 250°	39.4
Rückstand	12.2
	<hr/>
	100.00%

Wasserlöslichkeit von 100 cm³ in 400 cm³ Wasser: 40%.

Löslichkeit in Natronlauge, spez. Gewicht 1.35: 0%. 200 cm³ Öl in 200 cm³ Natronlauge.

Löslichkeit in Schwefelsäure, spez. Gewicht 1.8. 50 cm³ Öl in 50 cm³ Schwefelsäure: 98%.

Aufnahmefähigkeit für Brom: 2.66 cm³ Ketonöl entfärben 100 cm³ einer Lösung von 24.47 g KBrO₃ und 87.19 g KBr pro Liter nach Ansäuern mit Schwefelsäure.

Löslichkeit in 30prozentiger Bisulfitlösung:

100 cm³ Öl in 350 cm³ Lösung: 90%

Löslichkeit in 40prozentiger Bisulfitlösung:

100 cm³ Öl in 350 cm³ Lösung: 100%

} teils gelöst, teils ausgefällt nach einer Stunde Schütteln.

Wassergehalt nach Jones: 1.00%.

II. Reinigung des Acetonöles:

Es wurde festgestellt, daß das günstigste Ergebnis bei geringstem Materialverlust durch Anwendung der von Reinglaß²

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 38, T. 108—110 (15. V. 1919).

² D. R. P. Nr. 119.880 (1900).

angegebenen Methode bei Einhaltung folgender Bedingungen zu erzielen ist:

1. Die Menge der konzentrierten Salzsäure darf nicht weniger 8 bis 10% vom zu reinigenden Öl betragen. Es muß unter Kühlung digeriert werden. 2. Nach Entfernung der Waschsäure sind die im Öl zurückgebliebenen Reste Chlorwasserstoff noch vor der Destillation durch Digerieren mit pulverisiertem Ätzkalk zu entfernen. Bei Anwendung von Kalkmilch oder anderen wässerigen Alkalien entstehen erhebliche Verluste. 3. Die folgende Destillation ist in Gegenwart von festem Ätzkalk vorzunehmen, da selbst Spuren von noch vorhandenem Chlorwasserstoff Zersetzungen in der Hitze hervorrufen. 4. Die Destillation der über 100° siedenden Anteile hat im Vakuum zu erfolgen.

Unter solchen Umständen erhält man ein Material, das frei von jedem üblen Geruch bis zur Siedetemperatur von etwa 120° farblos ist, teilweise auch farbbeständig bleibt.

Für die weitere Trennung der Bestandteile wurden 29 kg in zwei Partien in der angegebenen Weise verarbeitet, und zwar zuerst bei normalem Druck und später bei 15 mm-Druck einer zweimaligen Fraktionierung unterworfen. Es wurden bis 85° Siedepunkt in Fraktionen von 5 zu 5°, über 85° Siedepunkt (Normaldruck) bis zu Fraktion 41 in solche von 3 zu 3° zerlegt. Von den 44 erhaltenen Fraktionen wurden die ersten 18 qualitativ und quantitativ untersucht, das weitere Material, Fraktion 19 bis 44 (über 150° bei Normaldruck siedend) bleibt einer weiteren Bearbeitung vorbehalten.

Das Gesamtergebnis war folgendes:

	I Verarbeitung von 20 kg Gewichts- prozent	II Verarbeitung von 9 kg Gewichts- prozent
Verlust durch Waschen mit Salzsäure	3·98	4·53
Verlust durch Behandlung mit Kalk	3·36	3·78
Teer I (nach der ersten Destillation)	11·04	11·41
Teer II (nach der zweiten Destillation)	4·27	4·21
Gereinigtes, destilliertes Öl	77·35	76·08
	100·00	100·00

III. Zerlegung des gereinigten Öles in Fraktionen.

Das Ergebnis der Destillation nach zweimaliger Fraktionierung in der schon oben angegebenen Ausführungsweise ist aus folgender Tabelle für die Aufarbeitung I und II zu ersehen:

Frak- tion Nr.	Siedegrenze der Fraktion ° C.	Gewichtsprozent vom Rohmaterial		Gewichtsprozent vom gereinigten Material		d^{20}	
		I	II	I	II	I	II
Bei normalem Druck:							
1	56—60	0·09	0·09	0·12	0·12	0·8015	0·8014
2	60—65	0·43	0·40	0·55	0·53	0·8098	0·8096
3	65—70	0·61	0·60	0·79	0·79	0·8099	0·8098
4	70—75	1·31	1·35	1·69	1·78	0·8126	0·8125
5	75—80	0·50	0·45	0·64	0·59	0·8140	0·8142
6	80—85	1·14	1·07	1·48	1·41	0·8161	0·8160
Bei 15-mm-Druck:							
7	15—18	9·97	10·02	12·88	13·15	0·8140	0·8138
8	18—21	2·30	2·40	2·97	3·16	0·8186	0·8189
9	21—24	0·57	0·52	0·74	0·68	0·8291	0·8289
10	24—27	1·33	1·27	1·71	1·67	0·8294	0·8290
11	27—30	1·40	1·33	1·80	1·75	0·8299	0·8295
12	30—33	6·23	6·40	8·06	8·41	0·8312	0·8311
13	33—36	2·41	2·36	3·11	3·10	0·8473	0·8477
14	36—39	0·37	0·34	0·48	0·45	0·8434	0·8432
15	39—42	4·52	4·70	5·84	6·18	0·8536	0·8536
16	42—45	1·11	1·02	1·44	1·34	0·8549	0·8545
17	45—48	1·47	1·38	1·89	1·81	0·8568	0·8569
18	48—51	2·65	2·70	3·59	3·55	0·8585	0·8584
19	51—54	0·85	0·80	1·10	1·05	0·8612	0·8615
20	54—57	0·57	0·55	0·73	0·72	0·8593	0·8591
21	57—60	4·07	4·10	5·25	5·40	0·8674	0·8675
22	60—63	1·89	1·73	2·44	2·27	0·8711	0·8709
23	63—66	3·54	3·58	4·56	4·70	0·8780	0·8784
24	66—69	1·69	1·63	2·18	2·13	0·8865	0·8865
25	69—72	1·72	0·57	0·92	0·73	0·8947	0·8946
26	72—75	0·46	0·44	0·60	0·58	0·8952	0·8953
27	75—78	1·65	1·47	2·13	1·92	0·8957	0·8956
28	78—81	2·03	2·11	2·62	2·76	0·8984	0·8981
29	81—84	0·93	0·92	1·20	1·20	0·9098	0·9099
30	84—87	0·29	0·30	0·38	0·38	0·9121	0·9119
31	87—90	0·40	0·35	0·51	0·45	0·9188	0·9187
32	90—93	0·55	0·50	0·70	0·65	0·9242	0·9244
33	93—96	1·56	1·57	2·01	2·05	0·9311	0·9310
34	96—99	0·50	0·44	0·64	0·57	0·9388	0·9389

Fraktion Nr.	Siedegrenze der Fraktion ° C.	Gewichtsprozent vom Rohmaterial		Gewichtsprozent vom gereinigten Material		d^{20}	
		I	II	I	II	I	II
35	99—102	4·20	4·20	5·42	5·52	0·9389	0·9391
36	102—105	0·97	0·86	1·26	1·12	0·9474	0·9474
37	105—108	1·98	2·00	2·57	2·62	0·9566	0·9569
38	108—111	0·43	0·35	0·55	0·45	0·9615	0·9612
39	111—114	0·70	0·68	0·89	0·88	0·9658	0·9658
40	114—117	3·90	3·88	5·03	5·10	0·9681	0·9679
41	117—120	1·10	0·49	1·41	0·64	0·9786	0·9787
42	120—125	0·65	0·65	0·84	0·84	0·9735	0·9736
43	125—130	1·26	1·21	1·64	1·58	0·9745	0·9744
44	130—140	2·05	2·30	2·64	3·02	0·9686	0·9686
		77·35	76·08	100·00	100·00		

Die Fraktionen 1 bis 9 sind farblos und farbbeständig an Luft und Licht. Die folgenden Fraktionen sind hellgelb, die letzten dunkelgelb, aber ohne widerlichen Geruch.

IV. Aufarbeitung und Untersuchung der Fraktionen 1 bis 18.

Fraktion 1.

55 bis 60° (760 mm):

Wasserfrei, Aldehydreaktion negativ, keine Kohlenwasserstoffe, was auch für alle folgenden Fraktionen gilt; vollständig wasserlöslich, ein Oxydationsversuch mit trockenem Permanganat war ergebnislos, das Öl konnte quantitativ wiedergewonnen werden. Ein hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt von 186°.

Zusammensetzung der Fraktion: 100% Aceton.

Fraktion 2.

60 bis 65° (760 mm):

Vollständig wasserlöslich. Die Trennung erfolgte durch zweimalige fraktionierte Destillation und Oxydation der zwei so gewonnenen Anteile mit trockenem Permanganat. Aus der Siedekurve ließ sich das Verhältnis von Aceton zu Äthylmethylketon annähernd feststellen.¹

Höhsiedende Anteile als Äthylmethylketon wurden nicht vorgefunden.

Zusammensetzung der Fraktion: 90% Aceton,

10% Äthylmethylketon.

¹ Vgl. Fittig, Ann. 110, 17 (1859);

Wolfes, Chem. Zeitg. 14, 1141 (1890);

Jones, Journ. soc. chem. Ind. 38, 108 bis 110 (1919).

Fraktion 3.

65 bis 70° (760 mm):

Vollständig wasserlöslich. Die Siedekurve zeigt nur zwei Maxima bei 60 und bei 70°. Die Ketone wurden in Bisulfitverbindung übergeführt und in 98% Ausbeute wiedergewonnen, woraus sich ergab, daß keine anderen Bestandteile zugegen sind. Es erfolgte eine Zerlegung in zwei Fraktionen, von denen jede für sich mit Permanganat oxydiert und so der Gehalt an Aceton bestimmt wurde. Der Nachlauf der Fraktionierung 70 bis 80° wurde in ein Semicarbazon übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin den Schmelzpunkt 135° zeigte (Äthylmethylketon); daraus ergibt sich die Abwesenheit nennenswerter Mengen höhersiedender Ketone.

Zusammensetzung der Fraktion: 48% Aceton,

52% Äthylmethylketon.

Fraktion 4.

70 bis 75° (760 mm):

10 cm³ Öl scheiden mit 100 cm³ Wasser 0.45 cm³ unlöslich ab, welche Menge sich auf weiteren Wasserzusatz nicht vermehrt. Der unlösliche Anteil wurde abgetrennt, die wässrige Lösung ausgeäthert, der Auszug nach Entfernung des Äthers sorgfältig fraktioniert, wobei sich ein Keton 77 bis 80° isolieren ließ. Sein Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 135°.

Ber. für C₅H₁₁ON₃: C 46.48, H 8.59.

Gef.: C 46.50, 46.52; H 8.58, 8.62.

Zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteiles wurde die wässrige Lösung so lange destilliert, bis eine Probe mit Chlorcalcium keine Trübung mehr zeigte, und das Destillat durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Nach sorgfältiger Fraktionierung wurde der bis 75° übergehende Anteil zweimal mit trockenem Permanganat oxydiert und der unveränderte Anteil als Aceton bestimmt.

Der höhersiedende Anteil bis 80° sowie der oxydierte Anteil der Fraktion bis 75° wurde als Butanon angesprochen. Zur Sicherheit wurden in diesem Anteil durch Oxydation mit Chromsäure die Spaltstücke ermittelt. Hierbei konnte nur Essigsäure neben Spuren von Propionsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden (als propionsaures Blei und ameisensaures Zink), übereinstimmend mit Fittig,¹ Wolfes² und Buisine³ war also Butanon nachgewiesen.

Zusammensetzung der Fraktion: 9.5% Aceton,

86.0% Äthylmethylketon,

4.5% Methylisopropylketon

(wasserunlösliches Keton, gemeinsam mit dem entsprechenden Anteil der nächsten Fraktion untersucht und identifiziert).

Fraktion 5.

75 bis 80° (760 mm):

In Wasser unlöslich bleiben zunächst 28%, dieser wasserunlösliche Anteil wurde rektifiziert, der bis 85° übergehende Teil (wasserlöslich) wurde mit dem ersten wasserlöslichen Anteil vereint. Der wasserunlösliche Anteil (17%) siedet

¹ Ann. 110, 21 (1859).² Chem. Zeitg. 14, 1141 (1890).³ Compt. rend. 128, 561 bis 564 (1899).

von 89 bis 94°, die Hauptmenge von 91 bis 93°. Das Semicarbazon aus diesem Anteil zeigt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 109 bis 110° (Methylisopropylketon).

Ber. für $C_6H_{13}ON_3$: C 50·30, H 9·15.

Gef.: C 50·29, 50·22; H 9·10, 9·15.

Sohin handelt es sich hier um Methylisopropylketon, ebenso wie beim wasserunlöslichen Anteil der Fraktion 4, der hier mitverarbeitet wurde. Die wasserlöslichen Anteile siedeten von 74 bis 80° zu 92 $\frac{0}{0}$ und konnten sohin als Äthylmethylketon angesprochen werden.

Fraktion 6.

80 bis 85° (760 mm):

Die Fraktion wurde in drei Teile, a) 80 bis 85°, 30 $\frac{0}{0}$; b) 85 bis 90°, 33 $\frac{0}{0}$; c) 90 bis 95°, 35 $\frac{0}{0}$, und einen Nachlauf 95 bis 100°, 2 $\frac{0}{0}$, zerlegt.

a) Es erfolgte sorgfältige Trennung mit Wasser und Redestillation der Anteile. Der wasserlösliche Teil, von 74 bis 80° zu 90 $\frac{0}{0}$ siedend, wurde als Äthylmethylketon angesprochen (60 $\frac{0}{0}$). Der wasserunlösliche Anteil siedet von 89 bis 94° zu 95 $\frac{0}{0}$ und konnte als Methylisopropylketon angesehen werden (40 $\frac{0}{0}$). Überdies erfolgte gleichzeitig mit den dazugehörigen Anteilen von b) und c) die Identifizierung.

b) Der wasserlösliche Anteil (30 $\frac{0}{0}$) siedet von 75 bis 80° zu 95 $\frac{0}{0}$ und wurde als Äthylmethylketon angesprochen (30 $\frac{0}{0}$). Der wasserunlösliche Teil siedet von 88 bis 100°, die Hauptmenge zwischen 93 bis 95°. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 110° (Methylisopropylketon) (65 $\frac{0}{0}$). Der wasserunlösliche Anteil wurde einer Oxydation mit Chromsäure unterworfen und lieferte als Spaltstücke Aceton, Essigsäure und wenig Isobuttersäure.

Nach Buisine¹ sind dies die Spaltstücke von Methylisopropylketon. Der zugehörige Anteil der Fraktion 5 wurde zur Identifizierung mitverwendet. Der Nachlauf des wasserunlöslichen Anteiles wurde mit dem entsprechenden Anteil der folgenden Fraktion 6c als Methylpropylketon identifiziert und aus dem Ergebnis der wiederholten Fraktionierung in seiner Menge geschätzt (5 $\frac{0}{0}$).

c) Der ganze Anteil war wasserunlöslich. Eine Behandlung mit Bisulfit lieferten nur krystallisierte Verbindungen, die beim Auflösen in Wasser unzersetzt blieben. Sohin konnten nur Methylketone vorhanden sein, und zwar nach den Siedegrenzen (89 bis 100°) voraussichtlich Methylisopropylketon und Methylpropylketon. Eine Trennung durch fraktionierte Destillation zur Feststellung der Mengenverhältnisse führte nicht zum Ziel. Deshalb wurde mit Chromsäuremischung oxydiert.

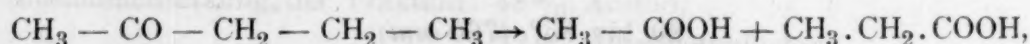
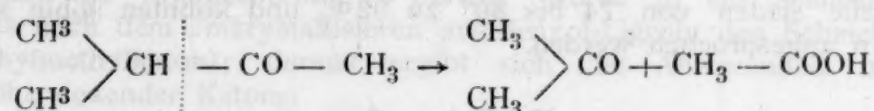
63 g Keton lieferten 27 g Aceton und 61 g Säuren vom Siedepunkt 114° bis 160°, die in zwei Partien (Siedepunkt 114 bis 121°, 34 g, und Siedepunkt 122 bis 160°, 27 g) mit Bleioxyd verdampft wurden. Die Bleisalze wurden mit kaltem Wasser aufgenommen, ihre Lösung zum Kochen erhitzt und ausgefallenes basischpropionsaures Blei abgetrennt, das Filtrat mit Zinkoxyd verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei Zinkformiat zurückbleiben mußte. Die alkoholische Lösung wurde zur Vertreibung des Alkohols verdampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die organischen Säuren ausgeäthert und rektifiziert.

Die erste Partie lieferte Säure, welche von 118 bis 120° (31 g) zu 94 $\frac{0}{0}$ siedet, die nach Siedebereich und Spezialreaktion als Essigsäure anzusprechen war. Da bei der ersten Partie keine wesentlichen Mengen basischpropionsaures Blei oder Zinkformiat auftraten, wurde die ganze Fraktion 114 bis 121° (34 g) als Essigsäure angesprochen. Die zweite Partie lieferte bei gleicher Behandlung

¹ Compt. rend. 128, 885 (1899).

9 g Essigsäure, so daß zusammen 43 g Essigsäure nachgewiesen wurden; während die Spaltung von 63 g Ausgangsmaterial bei Vorhandensein der beiden isomeren Pentanone 44 g Essigsäure liefern mußten, woraus sich die beste Übereinstimmung ergab. Das basischpropionsaure Blei wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und so 18 g Säure vom Siedepunkt 138 bis 142° (Propionsäure 140 bis 141°) gewonnen. Die Arbeitsmethode wurde hier näher beschrieben, um bei späteren oxydativen Spaltungen keine nähere Beschreibung geben zu müssen.

Da die oxydative Spaltung der beiden Pentanone nach folgendem Schema verläuft:



so läßt sich, da die Menge gefundener Essigsäure dem Spaltungsschema durchaus entspricht, aus dem gefundenen Aceton die Menge der Isoverbindung, aus der gefundenen Propionsäure die Menge der Normalverbindung ermitteln. Aus der Acetonmenge werden 63·5% Isoverbindung, aus der Propionsäure 35% Normalverbindung gefunden, was die beste Übereinstimmung ergibt.

Nachlauf.

Mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der folgenden Fraktion 7 konnte der Nachlauf der Fraktion 6 (4 g) nur als Methylpropylketon angesprochen werden.

Die annähernde Zusammensetzung der gesamten Fraktion 6 ergibt sich somit zu

28% Methyläthylketon,
54·5% Methylisopropylketon,
17·5% Methylpropylketon.

Fraktion 7.

15 bis 18° (15 mm Druck):

Mit 30% Bisulfitlösung trat nicht alles Öl in Reaktion. Das durch Zerlegung der Additionsverbindung erhaltene Öl zeigte die gleichen Siedegrenzen wie das unverändert gebliebene. Mit 40prozentiger Bisulfitlösung erstarrte die ganze Masse zu einem ölfreien Krystallbrei und die ganze Additionsverbindung war in kaltem Wasser unzersetzt löslich. Sogar konnte mit Rücksicht auf die späteren Beobachtungen bei anderen Fraktionen angenommen werden, daß auch hier nur Methylketone vorliegen. Die aus der Bisulfitverbindung regenerierten Ketone siedeten von 90 bis 104°, und zwar zu 80% von 101 bis 102° ($d^{15} = 0.8123$ beobachtet entsprechend Methylpropylketon).¹ Ein hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 108°²:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_3$: C 50·30, H 9·15.

Gef.: C 50·20, 50·17; H 9·17, 9·25.

Eine oxydative Spaltung mit Chromsäure ergab kein Aceton, nur Essigsäure und Propionsäure in den zu erwartenden Mengen.

Zusammensetzung der Fraktion: 100% Methylpropylketon.

¹ Vgl. Perkin, Soc. 45, 479.

² Padoa und U. Ponti, G. 37, II., 110;

Blaise und Luttringer, Bl. [3], 33, 818.

Fraktion 8.

18 bis 21° (15 mm Druck):

Das Öl lieferte eine krystallisierte Bisulfitverbindung, die ohne Zersetzung in Wasser löslich war. Das aus ihr regenerierte Ketonöl siedet von 98 bis 104°, und zwar zu 80% von 101 bis 103°.

Durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons und seine Elementaranalyse wurde Methylpropylketon festgestellt. Mit Rücksicht auf den wesentlichen höheren Siedepunkt der Hexanone und die äußerst geringen Mengen Nachlauf mußte auch diese Fraktion aus Methylpropylketon bestehen.

Zusammensetzung: 100% Methylpropylketon.

Fraktion 9.

21 bis 24° (15 mm Druck):

Die Prüfung mit Bisulfit zeigte nur Methylketone an. Die regenerierten Ketone siedeten von 100 bis 120° mit einem Maximum bei 102 bis 103° und einem bei 114 bis 117°. Bei einer zweiten Rektifikation der Fraktion 100 bis 104° gingen 60% bei 101 bis 102° über. Das aus diesem Teil hergestellte Semicarbazon zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 108° (Methylpropylketon). Bei einer Rektifikation der Fraktion 114 bis 117° konnten 72% Substanz mit der Siedegrenze 115 bis 117° ($d^{15} = 0.8151$) ausgeschaltet werden. Die Identifizierung erfolgte mit dem zugehörigen Teil der nächsten Fraktion 10. Aus den bei der fraktionierten Destillation erhaltenen Mengen ergab sich eine annähernde Zusammensetzung von

20% Methylpropylketon,

80% Methylbutylketone.

Fraktion 10.

24 bis 27° (15 mm Druck):

Die Prüfung mit Bisulfit ergab nur Methylketone. Die Siedegrenzen der Fraktion liegen von 110 bis 120° ohne erkennbares Maximum. Dies ist nicht zu verwundern, da die Siedepunkte der in Frage kommenden Ketone dieses Siedebereiches (Methyläthylacetone 118°, Methylisobutylketone 117°, Methylpentanon-3 113° und Hexanon-3 122°) allzu nahe aneinanderliegen.

Um weitere Sicherheit zu gewinnen, daß nur Methylketone vorliegen, wurde die Methode von Michael¹ zur quantitativen Bestimmung der Methylketone mit phosphorsaurem Semicarbazid angewendet. Das Ergebnis war bei zwei Analysen 96.48% und 98.4% Methylketon. Da also nur Methylketone in Frage kamen, so mußte Methylpentanon-3 und Hexanon-3 aus dem Kreise der Betrachtungen scheiden. Hexanon-2 kam wegen des zu hohen Siedepunktes (126 bis 127°) nicht in Betracht, es blieben sohin nur mehr die beiden Methylpentanone-2 über.

Eine Oxydation mit Chromsäure lieferte neben unverändertem Keton nur Äthylmethylketon (76 bis 81° beobachtet), dessen Semicarbazon den richtigen Schmelzpunkt 135° zeigte. Der Säureanteil, von 116 bis 163° siedend, zeigte ein deutliches Maximum bei 117 bis 118° (Essigsäure) und ein solches bei 150 bis 151° (Isobuttersäure). Die Fraktion 116 bis 121° wurde als Essigsäure identifiziert. Aus der Fraktion 149 bis 152° wurde das Silbersalz hergestellt und in der für isobuttersaures Silber charakteristischen Kristallform² erhalten.

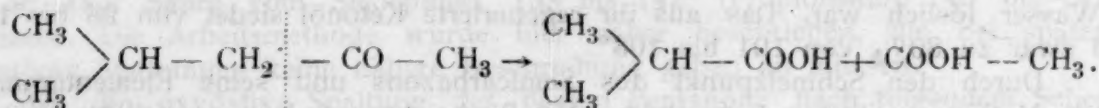
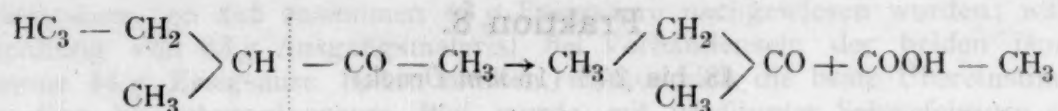
Ber. für $C_4H_7O_2Ag$: C 24.62; H 3.62; Ag 55.34.

Gef.: C 24.52, 24.47; H 3.51, 3.56; Ag 54.98, 55.07.

Sohin war die Zusammensetzung des Gemisches aus Methyläthylacetone und Methylisobutylketone genügend erwiesen.

¹ Ber. 39, 2146 (1906).

² Grünzweig, Ann. 162, 210 (1872).



Von einer genauen Bestimmung des Mengenverhältnisses mußte Abstand genommen werden. Nach der aufgefundenen Menge Äthylmethylketon als Spaltstück war das Verhältnis von Methyläthylaceton zu Methylisobutylketon ungefähr 1:2.

Zusammensetzung der Fraktion: 100% Methylbutylketone.

Fraktion 11.

27 bis 30° (15 mm Druck):

Hier wurde erstmals die Trennung mit 40prozentigem Bisulfit in modifizierter Weise vorgenommen. Die Bisulfitverbindung zeigte gelatinöse Beschaffenheit. Sie wurde von der Flüssigkeit nur roh getrennt, mit kaltem Wasser angerührt, bis sich eine klare Lösung von einer reinen Ölschicht getrennt hatte. Aus der wässrigen Lösung und aus dem ersten Filtrat wurden die Ketone durch Ätznatron in Freiheit gesetzt und diese getrennt von dem abgeschiedenen Öl untersucht. Die Ketone aus der Lösung erwiesen sich durchwegs als Methylketone, die Ketone aus der Ölschicht als ein Gemisch von Methylketon mit anderen Ketonen.

I. Die Ketone aus der Ölschicht siedeten von 117 bis 130° mit einem Maximum bei 117 bis 119°. Aus diesem Anteil ließ sich wie bei Fraktion 10 kein Semicarbazon mit scharfem Schmelzpunkt gewinnen. Versuche mit phosphorsaurem Semicarbazid nach Michael zeigten in der Fraktion 118 bis 119° 85%, in der Fraktion 119 bis 122° 56% Methylketone an. Aus der Fraktion 119 bis 122° wurde durch Rektifikation ein Keton mit dem Siedepunkte 121 bis 122° ($d_{15}^{20} 0.8157$)¹ isoliert. Zum gleichen Zweck wurden 10 g der Fraktion 119 bis 122° mit phosphorsaurem Semicarbazid behandelt, das auskristallisierte Semicarbazon abgetrennt und dem Filtrat durch Äther das unangegriffen gebliebene Keton entzogen, dieses fraktioniert und der von 122 bis 124° siedende Anteil ($d_{15}^{20} 0.8160$) analysiert.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$: C 71.94, H 12.08.

Gef.: C 71.97, H 11.96.

Überdies wurde ein Semicarbazon mit dem Schmelzpunkte 117°² gewonnen und analysiert.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}_3$: C 53.46, H 9.62.

Gef.: C 53.64, H 9.76.

Sohin scheint dieses Keton zur Genüge als Äthylpropylketon gekennzeichnet. In den übrigen öligen Anteilen der Bisulfittrennung konnte der Siedekurve zufolge nur das Gemisch der isomeren Methylbutylketone vorliegen.

II. Die Ketone aus der Bisulfitverbindung siedeten von 111 bis 126°, der größte Teil bis 118°. Dieser Teil gab bei der Oxydation mit Chromsäure nur Methyläthylketon, Essigsäure und Isobuttersäure als Spaltstücke, war also ebenfalls als ein Gemisch der isomeren Methylbutylketone anzusprechen. Aus dem Nachlauf

¹ Michael, Ber. 39, 2146 (1906).

² Blaise, Compt. rend. 133, 1218.

wurde ein Semicarbazon mit dem Schmelzpunkt 121° gewonnen; entsprechend dem Ergebnis der Untersuchung der Fraktion 12 mußte hier Methylbutylketon vorliegen. Seine Menge wurde aus der Siedekurve annähernd entnommen.

Zur Feststellung der Gesamtmenge der Methylketone wurde die Methode von Michael auf die Gesamtfraktion angewendet und gefunden Methylketon: 83.76% , 83.41% .

Daraus ergibt sich die annähernde Zusammensetzung der Fraktion mit

81.5% Methylisobutylketon + Methyläthylaceton,
 16.5% Äthylpropylketon,
 2.0% Methylbutylketon.

Fraktion 12.

30 bis 33° (15 mm Druck):

Durch Anwendung der modifizierten Trennungsmethode mit 40prozentigem Bisulfit wurde zunächst eine Dreiteilung der Fraktion vorgenommen.

1. Durch Wasser aus der Masse der abgeschiedenen Bisulfitverbindungen in Freiheit gesetztes Öl..... 20% , 21% .
2. Aus der festen Bisulfitverbindung durch Natronlauge wieder abgeschiedenes Öl..... 56% , 58.5% .
3. Aus dem Filtrat der festen Bisulfitverbindungen durch Natronlauge in Freiheit gesetztes Öl..... 18% , 18.5% .

Die 12. Fraktion, welche bei normalem Druck zwischen 125 bis 130° siedet und sohin das schon vielfach untersuchte Dumasin vorstellt, sollte nach den vorliegenden Arbeiten¹ zum größten Teil aus Methylbutylketon und Cyclopentanon bestehen. Nach den Siedegrenzen der Fraktion mußte aber auch auf Mesityloxyd gerechnet werden, wiewohl diese Verbindung bisher im Acetonöl nicht nachgewiesen wurde. Aus diesem Grunde wurde untersucht, ob sich in der Fraktion ungesättigte Verbindungen vorfinden. Unter Anwendung der Methode von Mc. Ilhiney² wurde festgestellt, daß die Fraktion 25 bis 26% Brom zu addieren imstande ist. Ungesättigte Verbindungen waren also zugegen, es handelte sich nur um den Nachweis von Mesityloxyd. Die bei der Bisulfittrennung erhaltenen oben angegebenen drei Teile der Fraktion ergaben bei der Bromtitration folgendes Bild:

- | | | |
|---|---------------------|------------------------|
| 1. Durch Wasser ausgeschiedenes Öl | 29.6% , 29.8% | } Brom wurden addiert. |
| 2. Öl aus der festen Bisulfitverbindung..... | 10.0% , 10.2% | |
| 3. Öl aus dem Filtrat der Bisulfitverbindung..... | 46.5% , 45.8% | |

Zur Erprobung der Methode wurde reines Mesityloxyd auf gleiche Weise untersucht.

Gef. addiertes Brom 163.3 ; 163.7 .

Ber. » » 163.1 .

Die Methode gibt hier also gute Resultate.

¹ Heinz, Pogg. Ann. 68, 277 (1820);
 Fittig, Ann. 110, 21 (1859);
 Kane, Pogg. Ann. 44, 494 (1813);
 Claisen, Ber. 8, 1256 (1875);
 Wolfes, Chem. Zeitg. 14, 1141 (1890);
 Vorländer, Ber. 29, 1841 (1896);
 Pringsheim und Leibowitz, Ber. 56, 2041 (1923).

² Am. Soc. 21, 1087 (1923).

Daß die Bromaddition bei dem in Wasser am leichtesten löslichen Anteil der Bisulfitverbindungen den höchsten Wert ergab, sprach sehr für die Anwesenheit von Mesityloxyd.¹

Da die Versuche einer Abtrennung des Mesityloxyds durch fraktionierte Destillation vor oder nach der Trennung mit Bisulfit ebenso erfolglos blieben wie die Bemühungen, durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone eine Trennung zu erzielen, wurde für den weiteren Nachweis dieser Verbindung zunächst der Teil 3, in welchem dieselbe am meisten angereichert schien, herangezogen.

Zunächst wurde ein Oxydationsversuch mit 21½% neutraler Permanganatlösung in der Kälte vorgenommen. Bei dieser Behandlungsweise war zu erwarten, daß die übrigen Ketone standhalten würden und nur die Doppelbindung aufspringen würde. Wir erhielten, abgesehen von unverändertem Ketonöl, als Produkt dieser oxydativen Spaltung ausschließlich Aceton und Brenztraubensäure. Das Aceton wurde durch sein Semicarbazon (Schmelzpunkt 187°) und dessen Elementaranalyse festgelegt.

Ber. für $C_4H_9ON_3$: C 41·70, H 7·88.

Gef.: C 41·79, H 7·84.

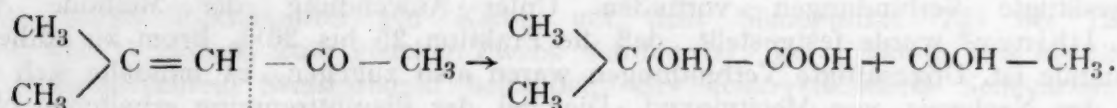
Die Brenztraubensäure wurde als Phenylhydrazon (Schmelzpunkt 191°) isoliert.

Ber. für $C_9H_{10}O_2N_2$: C 60·64, H 5·66.

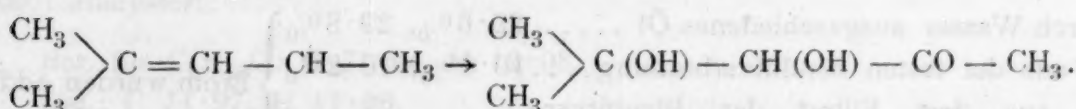
Gef.: C 60·62, 60·63; H 5·68, 5·65.

Wiewohl Pinner² bei der Spaltung mit fünfprozentiger Permanganatlösung Essigsäure und *a*-Oxy-isobuttersäure, Harries und Pappos³ mit einprozentiger Permanganatlösung Oxyhydromesityloxyd erhalten hatten, steht unser Ergebnis, wenn es auch neuartig ist, damit in keinerlei Widerspruch, sondern zeigt nur, daß je nach der Konzentration des Oxydationsmittels recht verschiedene Spaltstücke erhalten werden können.

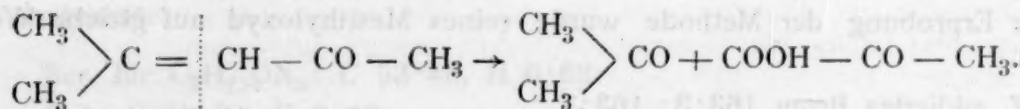
Pinner:



Harries:



Eigenes Ergebnis:



Sollte das Ergebnis dieser Oxydation einen eindeutigen Beweis der Gegenwart von Mesityloxyd beinhalten, so mußte schon durch bloßes Kochen des mesityloxydhaltigen Öles mit verdünnter Schwefelsäure Aceton durch Verseifung des Mesityloxydes entstehen.

Es wurden daher 20 g des Öles mit 6 g 45prozentiger Schwefelsäure in einem Kölbchen unter Rückfluß gekocht. Die im Dampfraum anfangs beobachtete Temperatur von 95° sank im Verlauf einer Stunde auf 65° herab und blieb dann

¹ Vgl. Pinner, Ber. 15, 593 (1882).

² Ber. 15, 591 (1882).

³ Ber. 34, 2979 (1901).

konstant. Daraufhin wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, die Säure neutralisiert und die wässrige Schicht einer Destillation unterworfen. Der Vorlauf wurde mit Chlorcalcium vollständig entwässert, das übrigbleibende Öl erwies sich nach Siedepunkt und nach dem Schmelzpunkt seines Semicarbazon als reines Aceton. Sohin schien der Nachweis für Mesityloxyd genügend erbracht zu sein.

Mit Rücksicht darauf, daß Mesityloxyd bisher noch nicht beobachtet wurde, und daß über die Beschaffenheit des sogenannten Dumasins noch immer keine Klarheit herrscht, wurde noch versucht, durch Wasserstoffanlagerung das Mesityloxyd in dem Öl in Methyl-2-pentan-4 (Siedepunkt 117°) überzuführen. Dieses mußte sich dann infolge seines wesentlich tieferen Siedepunktes gegenüber den anderen Ketonen der Fraktion leicht durch fraktionierte Destillation isolieren lassen. Es wurden 50 g des Ölanteiles 3 mit Palladium auf Bariumsulfatniederschlag¹ bei einer halben Atmosphäre Überdruck hydriert. Das mit Wasserstoff vollständig abgesättigte Öl wurde fraktionierte destilliert und aus der Fraktion 110 bis 120° durch neuerliche Destillation der von 116 bis 118° siedenden Anteil herausgenommen. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Semicarbazon zeigte den scharfen Schmelzpunkt von 128° und erwies sich nach der Analyse als das Semicarbazon des Methylpentanons.

Ber. für $C_7H_{15}ON_3$: C 53·46, H 9·62.

Gef.: C 53·90, 53·81; H 9·78, 9·78.

Überdies wurden 10 g der Fraktion 116 bis 118° mit Chromsäure oxydativ gespalten. Als Spaltstücke wurden Essigsäure und Isobuttersäure isoliert. Sohin war der Nachweis für Methyl-2-pentan-4 und indirekt für Mesityloxyd erbracht.

In dem Anteil 3 der 12. Fraktion mußte neben dem Mesityloxyd mindestens noch ein anderer Bestandteil enthalten sein. Deshalb wurden die von der Hydrierung und oxydativen Spaltung verbliebenen unangegriffenen Teile vereinigt und einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen. Es zeigte sich ein deutliches Maximum bei 125 bis 127°, so daß nur ein Individuum in diesem Teil enthalten sein konnte. Ein aus dieser Fraktion hergestelltes Semicarbazon (Schmelzpunkt 121°) sowie der Siedepunkt ließen nur den Schluß auf Methylbutylketon (Siedepunkt 126°) zu. In den Teilen 1 und 2 der Fraktion 12 wurde dies dann auch einwandfrei festgestellt.

Der Anteil 2 der 12. Fraktion (Öl aus der Bisulfitverbindung) wurde nochmals in die Bisulfitverbindung (jetzt krystallisiert) übergeführt und diese mit Natronlauge zerlegt. Das nunmehr gewonnene Öl wurde zur Entfernung des Mesityloxyds mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktionierte. (Durch diese Behandlungsweise war das Bromaufnahmevermögen vollständig verschwunden.) Das Öl ging fast vollständig zwischen 126 bis 127° ($d_{15}^{20} = 0·8174$) über. Ein Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 121°.

Ber. für $C_7H_{15}ON_3$: C 53·46, H 9·62.

Gef.: C 53·42, 53·70; H 9·77, 9·75.

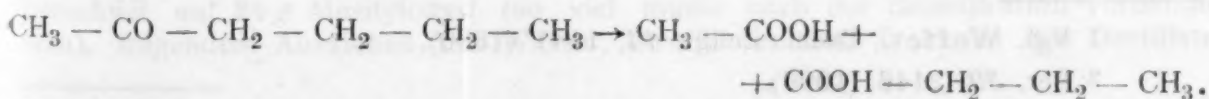
Ein Teil des Öles wurde mit Chromsäuremischung oxydiert.

Isoliert wurden an Spaltstücken Essigsäure und Buttersäure, letztere als Silbersalz.

Ber. für $C_4H_7O_2Ag$: C 24·62, H 3·62, Ag 55·34.

Gef.: C 24·56, 24·61; H 3·63, 3·63; Ag 55·37, 55·25.

Die Entscheidung zwischen Buttersäure und Isobuttersäure wurde durch die Löslichkeit des Calciumsalzes getroffen:



¹ Houben-Weyl, II. Bd., 270.

Methyl-*n*-butylketon war sohin neben dem Mesityloxyd der Hauptbestandteil der Fraktion 12.¹

Der 1. Anteil der 12. Fraktion, das Öl, welches sich aus der Masse der Bisulfitverbindungen durch Aufnahme in Wasser allein abschied, wurde zunächst ebenfalls wie oben beschrieben, vom Mesityloxyd befreit, dann fraktioniert. Auf den zwischen 125 bis 127° (Methylbutylketon, Semicarbazon hergestellt, Schmelzpunkt 121°) übergehenden Hauptanteil folgte ein immerhin nennenswerter Nachlauf zwischen 130 bis 132°. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 117° und erwies sich, wie bei der Verarbeitung der 13. Fraktion genau angegeben wird, als das Semicarbazon des Propylisopropylketons.

Zur Ermittlung der annähernden quantitativen Zusammensetzung der Fraktion 12 wurden 200 g der Fraktion einer wiederholten Trennung mit 40prozentiger Bisulfitlösung unterworfen, die zugehörigen Teile (Öl aus Filtrat, Öl durch Wasser ausgeschieden, Öl aus den krystallisierten Verbindungen) immer wieder vereint, dann in jedem Teil das Mesityloxyd durch verdünnte Schwefelsäure entfernt bis zum Verschwinden des Bromaufnahmevermögens. Schließlich wurde der noch verbliebene Hauptbestandteil, das Methylbutylketon, durch fraktionierte Destillation scharf abgetrennt und der Nachlauf (Methylbutylketon und Propylisopropylketon) (126 bis 132°) einer Trennung nach Michael² mit phosphorsaurem Semicarbazid unterworfen und so der Anteil an Methylketon (Methylbutylketon) in diesem Nachlauf festgestellt. Der Gehalt der gesamten Fraktion an Mesityloxyd war schon durch die Bromzahl einwandfrei ermittelt worden.

Sohin ergab sich mit ziemlicher Genauigkeit die Zusammensetzung der 12. Fraktion zu

16% Mesityloxyd,
4% Propylisopropylketon und
80% Methylbutylketon.

Fraktion 13.

33 bis 36° (15 mm Druck):

Zunächst wurde eine Trennung mit 40prozentiger Bisulfitlösung wie, früher beschrieben, vorgenommen.

1. 55%	15.3; 15.11%	Brom addierend;
2. 22%	3.31; 2.61%	» »
3. 22%	81.44; 80.61%	» »

Anteil 1:

Das Öl geht zum größten Teil von 130 bis 132° über (88%). Hier wäre etwa vorhandenes Cyclopentanon zu suchen. Nach Vorländer³ und Pringsheim⁴ müßte es als Dibenzalverbindung leicht zu isolieren sein. Trotz vieler Bemühungen war es nicht möglich, dieses Derivat zu isolieren. Um eine eventuelle Störung durch vorhandenes Mesityloxyd zu beseitigen, wurde dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerstört. Aceton wurde entfernt, das höhersiedende Öl (128 bis 133° siedend) neuerdings fraktioniert und mit der Fraktion 130 bis 132° der Versuch, eine Dibenzalverbindung zu erhalten, wiederholt. Die Bildung einer solchen erfolgte aber auch hier nicht und es zeigte sich nicht einmal eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, welche beim ersten Versuch aufgetreten war und die daher auf das Mesityloxyd zurückzuführen ist.

¹ Vgl. Wolfes, Chem. Zeitg., 14, 1141 (1890).

² Ber. 39, 2146 (1906).

³ Vorländer und Hobohm, Ber. 29, 1841 (1896).

⁴ Pringsheim und Leibowitz, Ber. 56, 2041 (1923).

Es wurde nun diese bei 130 bis 132° siedende Substanz einer genauen Untersuchung unterzogen, ihr Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 118° (aus Alkohol).¹

Ber. für $C_8H_{17}ON_3$: C 56·07, H 10·00, N 24·55.

Gef.: C 56·00, 56·01; H 9·99, 10·08; N 24·82, 24·09.

Das aus dem Semicarbazid durch 20prozentige Schwefelsäure wieder freigemachte Keton siedete von 130 bis 133°, der von 131 bis 132° übergehende Teil zeigte $D^{15}_D = 0·8216$.²

Ber. für $C_7H_{14}O$: C 73·61, H 12·36.

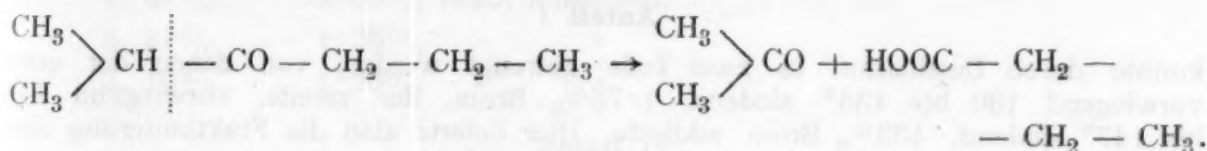
Gef.: C 73·77, 73·73; H 12·13, 12·37.

Die oxydative Spaltung des regenerierten Ketons mit Chromsäuremischung gab ein wasserlösliches Keton, Siedepunkt 55 bis 60°, Hauptmenge 56 bis 57°, aus welchem ein Semicarbazon mit dem Schmelzpunkt 187° gewonnen wurde, welches sich mit dem des Acetons durch Mischprobe als identisch erwies. Das erhaltene Produkt siedete von 138 bis 170° mit einem Maximum bei 161 bis 163° (70%). Ein aus diesem Teile hergestelltes Silbersalz ergab:

Ber. für $C_4H_7O_2Ag$: C 24·62, H 3·62, Ag 55·34.

Gef.: C 24·58, 24·44; H 3·55, 3·56; Ag 54·69, 55·22.

Auf Grund des Verhaltens des Kalksalzes wurde nunmehr einwandfrei *n*-Buttersäure festgestellt. Die fragliche, bei 131 bis 132° siedende Substanz mußte sohin als Propylisopropylketon angesprochen werden, ebenso wie der analoge in der 12. Fraktion aufgefundene Anteil gleichen Siedepunktes.



Anteil 2:

Zur Entfernung von Mesityloxyd wurde das Öl mit wenig verdünnter Schwefelsäure erhitzt und mit Wasser das Aceton ausgewaschen. So behandeltes Öl siedete von 125 bis 137° mit 2 Maxima: 125 bis 128° (74%) und 135 bis 137° (14%). Die zwischen 125 bis 128° siedenden Anteile von 1, 2 und 3 wurden vereint fraktioniert und so zu 90% eine von 125 bis 127° siedende Substanz gewonnen, deren Semicarbazon bei 121° schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt zeigte die Identität mit dem Semicarbazon des in Fraktion 12 identifizierten Methylbutylketons.

Ebenso wurden die von 135 bis 137° siedenden Anteile der Öle 1, 2 und 3 vereint und fraktioniert (Siedepunkt 135 bis 140°; 136 bis 138° 88%). Ein Semicarbazon der Verbindung Siedepunkt 136 bis 138° zeigte den Schmelzpunkt 98° (aus Alkohol). Die Identifizierung des zugehörigen Ketons (Diäthylacetone) erfolgte erst in Fraktion 14, wo größere Menge desselben anfielen.

Anteil 3:

In diesem Öle war die größte Menge ungesättigter Substanz vorhanden. Nach den bisherigen Erfahrungen war anzunehmen, daß es sich auch hier nur um Mesityloxyd handle. Nach dem Kochen von 44 g Öl mit verdünnter Schwefelsäure, berechnet auf 24 g Mesityloxyd (so viel mußte nach der Bromtitration vorhanden sein), folgendem Ausziehen mit Wasser, Destillieren und Trocknen des Destillates

¹ Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, Syst. 209, p. 104.

² " IV. " " I, " 87, p. 700.

über Chlorcalcium wurden 23 g Aceton (Siedepunkt 56 bis 58°, Semicarbazon, Schmelzpunkt 187°) erhalten und sohin die Abwesenheit irgend wesentlicher Mengen anderer ungesättigter Verbindungen festgestellt. Das von Schwefelsäure unangegriffen gebliebene Öl siedelte von 125 bis 137° und zeigte bei einer Bromtitration nur mehr 0.9% ungesättigter Verbindung (gerechnet auf Mesityloxyd); es waren zwei deutliche Maxima 125 bis 127° und 135 bis 137° zu beobachten, die Zwischenfraktion machte nur 10% aus. Diese beiden Anteile wurden, wie bereits angegeben, mit den gleichsiedenden Anteilen von 1 und 2 identifiziert.

Die annähernde Zusammensetzung der ganzen Fraktion 13 ergab sich sohin durch die Bromtitration der einzelnen Teile und der Gesamtfraktion (25.23, 25.43% Brom), sowie durch die Mengenverhältnisse der Fraktionen 126 bis 127°, 130 bis 132° und 136 bis 138° wie folgt:

18% Mesityloxyd,
22% Methylbutylketon,
52% Propylisopropylketon,
8% Diäthylacetone.

Fraktion 14.

36 bis 39° (15 mm Druck):

Die Dreiteilung mittels 40prozentiger Bisulfitlösung (Arbeitsweise wie früher angegeben) ergab:

1. 25.5%	61.5% Brom addierend.
2. 65.5%	2.3% „ „
3. 6.6%	62.4% „ „

Anteil 1

konnte durch Destillation in zwei Teile getrennt werden, von denen der erste vorwiegend 130 bis 133° siedend, 1.78% Brom, der zweite, vorwiegend 145 bis 147° siedend, 133% Brom addierte. Hier lieferte also die Fraktionierung eine Sonderung des ungesättigten vom gesättigten Anteile.

Fraktion 130 bis 133° gab ein Semicarbazon vom Siedepunkt 118° (Propylisopropylketon), Fraktion 145 bis 147° konnte infolge Geringfügigkeit erst mit den größeren Mengen in Fraktion 15 und 16 als 3-Methyl-hexen-3-on-5 identifiziert werden.

Anteil 2

zeigte nur ein Maximum bei 137 bis 139° (93%), sein Semicarbazon aus Ligroin einen Schmelzpunkt 97°.¹

Ber. für $C_8H_{17}ON_3$: C 56.07, H 10.00.

Gef.: C 56.08, 55.99; H 10.03, 10.17.

Das aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure regenerierte Keton zeigte Siedepunkt 137 bis 138°, $D_{15}^{20} = 0.8230$.

Ber. für $C_7H_{14}O$: C 73.61, H 12.36.

Gef.: C 73.68, 73.66; H 12.27, 12.36.

Die oxydative Spaltung mit Chromsäuregemisch lieferte nur Propionsäure und Essigsäure im annähernden Verhältnis 1:2, welche Säuren als Zink-, beziehungsweise Bleisalz abgeschieden und als Silbersalze analysiert wurden.

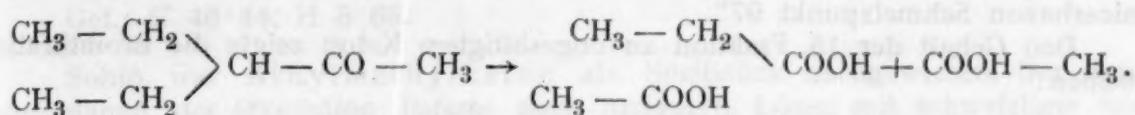
¹ Vgl. Beilstein, I. Syst., 87, p. 702;

Clarke, Ann. 39, 547;

Frankland-Duppa: Ann. 138, 212;

Tiffeneau: C. r. 143, 127.

Elementaranalyse des Ketons und seines Semicarbazons, sowie Siedepunkt, beziehungsweise Schmelzpunkt, ferner die Ergebnisse der Spaltung weisen eindeutig auf Diäthylaceton hin.



Anteil 3:

Es lag nur eine geringe Menge (6 g) vor, Siedepunkte 130 bis 136°. Danach war 3-Methyl-hexen-3-on-5 nicht zu berücksichtigen, ebensowenig Propylisopropylketon (beide geben sehr labile Bisulfitverbindungen). Es verbleibt die Annahme von Mesityloxyd + Diäthylaceton. Ein Spaltversuch mit verdünnter Schwefelsäure lieferte tatsächlich Aceton im Destillate.

Mithin ergab sich aus 1, 2 und 3 die annähernde Zusammensetzung der Fraktion 14 mit

- 30% Mesityloxyd,
- 15% Propylisopropylketon,
- 70% Diäthylaceton,
- 12% 3-Methylhexen-3-on-5.

Fraktion 15.

39 bis 42° (bei 15 mm Druck):

Die Bildung einer Bisulfitverbindung erfolgt sehr langsam, erst nach Erwärmen scheidet sich eine solche gelatinös ab. Die Dreiteilung wie bei den früheren Fraktionen ergab:

- | | | |
|--------|--------|-----------------|
| 1. 61% | 74.00% | Brom addierend. |
| 2. 27% | 1.38% | » |
| 3. 10% | 1.20% | » |

Anteil 1:

Die Siedekurve (131 bis 148°) zeigte ein deutliches Maximum in der Mitte. Die Semicarbazone der ersten Hälfte (131 bis 138°) ließen sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Individuen trennen, in ein schwerlösliches (aus Alkohol) mit Schmelzpunkt 118° (Propylisopropylketon) und ein leichtlösliches vom Schmelzpunkt 97° (Diäthylaceton),¹ ganz analog Fraktion 13 und 14.

Die Fraktion 138 bis 148° ließ sich durch Bisulfit nicht entsprechend trennen. Durch fraktionierte Destillation ergab sich ein Maximum bei 144 bis 145°.

Aus diesem Anteil konnte ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 86° rein isoliert werden (bisher nicht beschrieben) (aus Alkohol + Petroläther), der Rest lieferte ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 97° (Diäthylaceton).

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$: C 56.76, H 8.94.

Gef.: C 56.84, H 8.97.

6 g des Semicarbazons wurden mit Phthalsäureanhydrid verrieben und das Keton mit Wasserdampf destilliert.² Gewonnen wurde ein scharf aromatisch riechendes Öl, das bei längerem Stehen vergilbt und den Siedepunkt 147 bis 148° zeigt. Die Bromtitration nach Mc. Ilhiney ergab

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (3-Methyl-hexen-3-on-5): C 142.56%.

Gef.: 146.49, 141.96%.

Die sorgfältige Strukturermittlung dieses schon in Fraktion 14 aufgefundenen Ketons erfolgte erst bei Fraktion 16, deren Hauptbestandteil es ausmacht.

¹ Beilstein, IV. Aufl., Bd. 3, Syst. Nr. 209, p. 105.

² Thiele-Bayer, Ber. 27, 1918 (1894).

Anteil 2 und 3

wurden vereint untersucht. Die Siedekurve 132 bis 139° (90% 136 bis 138°) deutete auf eine einheitliche Substanz. Sie erwies sich als Diäthylaceton, Semicarbazon Schmelzpunkt 97°.

Den Gehalt der 15. Fraktion an ungesättigtem Keton zeigte die Bromtitration derselben:

43·88; 46·24% addiertes Brom entsprechend.

30·98; 32·44% ungesättigtes Keton.

Hieraus und aus den Siedekurven ergibt sich die annähernde Zusammensetzung der 15. Fraktion:

8% Propylisopropylketon,

60% Diäthylaceton,

32% 3-Methyl-hexen-3-on-5.

Fraktion 16.

42 bis 45° (bei 15 mm Druck):

Die Trennung mit Bisulfit ergab:

1. 90% 133·4% Brom addierend.

2. 4% — „ „

3. 4% — „ „

Anteil 1

siedet von 140 bis 149° (Hauptmenge 145 bis 147°), zersetzt sich etwas. Im Vakuum bei 15 mm geht die Hauptmenge zwischen 45 bis 46° über.¹

Ber. für $C_7H_{12}O$: C 74·93, H 10·79.

Gef.: C 75·05, H 10·81.

10 g mit einer Lösung von 10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Calciumacetat in 25 cm³ Wasser und Alkohol bis zur Lösung des Ketons versetzt, gaben nach zwei Tagen auf Zugabe von Wasser einen weißen Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 87° schmilzt (13 g).

Ber. für $C_8H_{15}ON_3$: C 56·76, H 8·94.

Gef.: C 56·76, H 8·90.

Das aus dem Semicarbazon mit Phthalsäureanhydrid wiedergewonnene Keton, Siedepunkt 42 bis 43° bei 11 mm Druck, zeigt $D_{15}^{20} = 0·8702$. Ein daraus hergestelltes Oxim siedete bei 11 mm Druck zwischen 96 bis 97°.

Ber. für $C_7H_{13}ON$: C 66·09, H 10·31.

Gef.: C 66·16, H 10·28.

Die Bromtitration des Ketons ergab

Ber. für $C_7H_{12}O$: 142·56% Br.

Gef.: 141·15, 140·90% Br.

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Keton mit 2·5prozentiger Permanganatlösung oxydiert. Das neutrale Destillat der Oxydationsflüssigkeit enthielt im

¹ J. Kondakow, Ber. 27, Ref. 309 (1894);

Beilstein, IV. Aufl., Bd. I, Syst. Nr. 90, p. 740.

wesentlichen nur ein bei 76 bis 79° übergehendes Keton, dessen Semicarbazon bei 135° schmilzt.

Ber. für $C_5H_{11}ON_3$: C 46·48, H 8·59.

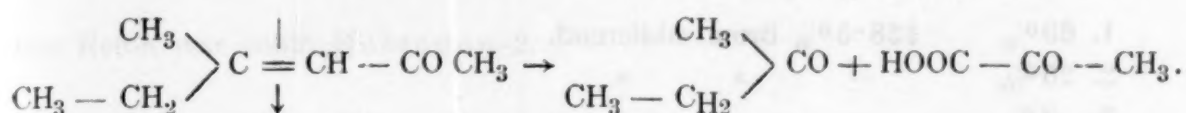
Gef.: C 46·44, H 8·65.

Sohin war Äthylmethylketon als Spaltstück nachgewiesen. Der Braunstainschlamm der Oxydation lieferte nach Ansäuern, Lösen mit schwefeliger Säure und Ausäthern eine saure Substanz, die im wesentlichen zwischen 160 bis 170° siedete. Ein aus diesem Anteil hergestelltes Phenylhydrazon zeigte den Schmelzpunkt 191°.¹

Ber. für $C_9H_{10}O_2N_2$: C 60·64, H 5·66.

Gef.: C 60·59, H 5·71.

das zweite Spaltprodukt war also Brenztraubensäure.



Zur Bestätigung wurde versucht, aus dem ungesättigten Keton das zugehörige gesättigte 3-Methyl-hexanon-(5) durch Wasserstoffanlagerung herzustellen.² Als Katalysator kam Palladium auf BaSO_4 zur Verwendung.³ 30 g Keton (Siedepunkt 45 bis 46° bei 15 mm) nahmen 4803 cm³ Wasserstoff auf, was einer Reaktionsausbeute von nur 74·4% entspricht. Das Reaktionsprodukt siedete bei 11 mm von 30 bis 42° (aber zu 81% von 35 bis 37°), bei der Rektifikation dieses Hauptteiles unter normalem Druck siedete derselbe fast ganz zwischen 134 bis 137°.⁴ Ein daraus hergestelltes Semicarbazon schmolz bei 106° (aus Alkohol und Petroläther).

Ber. für $C_8H_{17}ON_3$: C 56·07, H 10·0.

Gef.: C 56·1, H 10·1.

Die Chromsäureoxydation des gesättigten Ketons lieferte Essigsäure und eine Säure vom Siedepunkt 174 bis 176°.

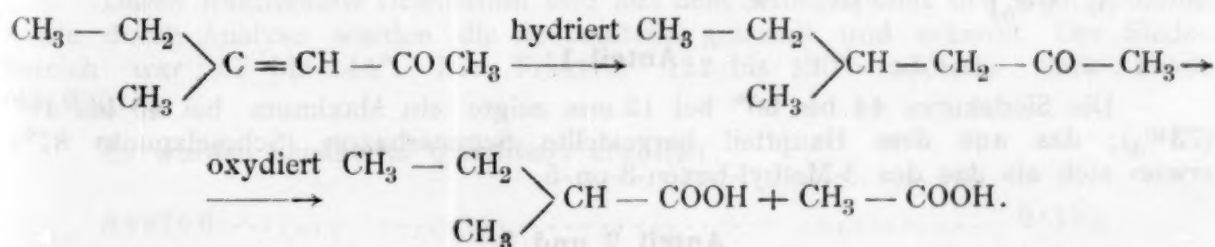
Ber. für $C_5H_{10}O_2$: C 58·78, H 9·87.

Gef.: C 58·91, H 9·89.

Ber. für $C_5H_9O_2Ag$: C 28·72, H 4·34, Ag 51·64.

Gef.: C 28·65, H 4·32, Ag 51·75.

Sohin handelt es sich hier um Isovaleriansäure.



Die Natur des in den Fraktionen aufgefundenen ungesättigten Ketons war also einwandfrei nachgewiesen.

¹ Pringsheim und Leibowitz, Ber. 56, 2040 (1923).

² Beilstein, Bd. I, Syst. 87, p. 702.

³ Houben-Weyl, II. Bd., p. 270.

⁴ Wie Note 2.

Anteil 2 und 3:

Die vereinigten, kein Brom addierenden Anteile der Fraktion 16 siedeten von 136 bis 140° (im wesentlichen 137 bis 138°). Das Semicarbazon dieser Fraktion schmolz bei 96°, es handelt sich also um Diäthylaceton.

Eine Bromtitration der gesamten Fraktion 16 ergab 125·03; 124·70% addiertes Brom.

Sohin ist die annähernde Zusammensetzung der 16. Fraktion

12·50% Diäthylaceton,
87·50% 3-Methyl-hexen-3-on-5.

Fraktion 17.

45 bis 48° (bei 15 mm Druck):

Die Bisulfittrennung ergab:

1. 69%	128·50% Brom addierend.
2. 26%	— „ „
3. 3%	— „ „

Anteil 1:

Das Öl, zu 81% von 45 bis 47° (15 mm Druck) siedend, erwies sich nach dem Schmelzpunkt des Semicarbazons der Hauptmenge nach als 3-Methyl-hexen-3-on-5.

Anteil 2 und 3

siedete fast ganz zwischen 148 bis 151°, ein daraus hergestelltes Oxim siedete bei 15 mm von 95 bis 96°. Die Identifizierung dieses Ketons als Heptanon-2 erfolgte gemeinsam mit der größeren Menge in Fraktion 18.

Aus der Bromaddition der 17. Fraktion (90·76%) ergab sich sohin die annähernde Zusammensetzung derselben mit

63% 3-Methyl-hexen-3-on-5,
37% Heptanon-2.

Fraktion 18.

48 bis 51° (bei 15 mm Druck):

Die Bisulfittrennung ergab

1. 58%	117·55% Brom addierend.
2. 31% } 1·5; 1·40% „ „	
3. 9% }	

Anteil 1:

Die Siedekurve 44 bis 50° bei 15 mm zeigte ein Maximum bei 45 bis 46° (73%); das aus dem Hauptteil hergestellte Semicarbazon (Schmelzpunkt 87°) erwies sich als das des 3-Methyl-hexen-3-on-5.

Anteil 2 und 3:

Zur restlosen Entfernung von ungesättigtem Keton, das hier noch in geringer Menge durch Brom nachgewiesen war, wurde mit zweiprozentiger Permanganatlösung zwei Tage lang kalt digeriert; das unangegriffene Öl wurde mit Natronlauge gewaschen und destilliert. Der Siedebereich war jetzt 148 bis 150°, das Öl addierte kein Brom mehr. Das Semicarbazon dieses Ketons war schwer zur Krystallisation zu bringen und sein Schmelzpunkt ließ sich nicht scharf ermitteln (115 bis 120°).¹ Das Oxim zeigte den Siedepunkt von 95 bis 96° (15 mm Druck).

¹ Beilstein, IV. Aufl., Bd. II, Syst. Nr. 209, p. 104.

Ber. für $C_7H_{15}ON$: C 65·05, H 11·71.

Gef.: C 65·17, H 11·71.

Aus dem Oxim wurde mit schwefeliger Säure das Keton wiedergewonnen, das nunmehr von 151 bis 152° siedete.¹

Es ist wasserhell, von erfrischendem Geruch, und zeigt $D^{15} = 0·8202$.

Ber. für $C_7H_{14}O$: C 73·61, H 12·36.

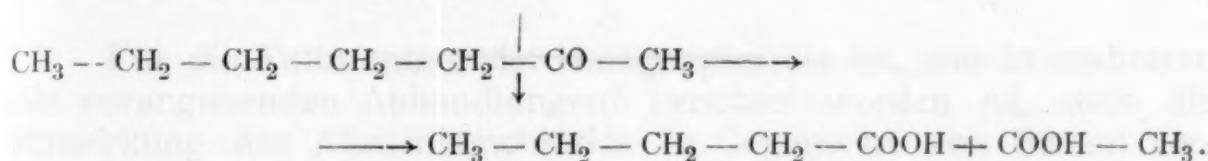
Gef.: C 73·79, H 12·21.

Eine oxydative Spaltung mit Chromsäure lieferte Essigsäure und *n*-Valeriansäure (siedet von 185 bis 187°).

Ber. für $C_5H_9O_2Ag$: C 28·72, H 4·34, Ag 51·64.

Gef.: C 28·77, H 4·40, Ag 51·66.

Das Keton war sohin Heptanon-2.



Aus der Bromtitration der Gesamtfraction 18 (69·89%) konnte sohin die annähernde Zusammensetzung derselben bestimmt werden:

49% 3-Methyl-hexen-3-on-5,

51% Heptanon-2.

Es zeigen sich sohin immer wieder die normalen Ketone-2. Es ist anzunehmen, daß in den höheren Fractionen auch die höheren normalen Ketone auffindbar sein werden.

Ketonbildungsversuche.

1. Ein äquimolekulares Gemisch von wasserfreiem Calciumacetat und Calciumbutyrat wurde in einem abgeflachten Blechrohr, dem Kühler und Vorlagen angeschlossen waren, auf 400° erhitzt. Das Destillat wurde mit Wasser verdünnt, abgeschiedenes Öl abgetrennt und destilliert. Aus dem wässrigen Teil wurde das Destillat über Chlorcalcium aufgefangen und das abgeschiedene Öl (wasserlösliches Keton) für sich destilliert.

Durch fraktionierte Destillation und aus dem Schmelzpunkt der Semicarbazone sowie durch Analyse wurden die Bestandteile getrennt und erkannt. Der Siedebereich war 57 bis 144°. Die Fraction 122 bis 130° addierte stark Brom (45·9%).

Es wurden annähernd quantitativ ermittelt:

Aceton	9·1%
Methyläthylketon	9·1%
Methylpropylketon	30·9%
Äthylpropylketon	9·1%
Mesityloxyd	1·8%
Di- <i>n</i> -propylketon	23·6%
Rest	16·4%

¹ Beilstein, IV. Aufl., Bd. I, Syst. Nr. 87, p. 699.

2. In analoger Weise wurden Calciumacetat und Calciumbutyrat im Molverhältnis 4·5:1 gemischt und trocken destilliert. Die erhaltenen Ketone siedeten von 56 bis 130°, die Verarbeitung wie bei 1, ergab annähernd

Aceton	63%
Methyläthylketon	6·4%
Methylpropylketon	20%
Rest	10·6% (Mesityl- oxyd in geringer Menge nachgewiesen).

Bemerkenswert war hier, daß das symmetrische Keton der Buttersäure in wesentlicher Menge ganz fehlt.

Über einige vom *o*-Chlorphenol sich herleitende Halogenphenole

XXII. Mitteilung über Bromphenole

Von

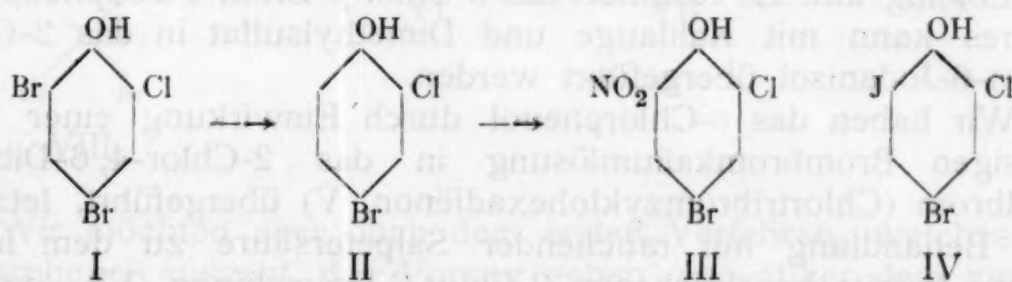
Moritz Kohn und Josef Julius Sußmann

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

Für die Entbromung der Halogenphenole ist, wie in mehreren der vorangehenden Abhandlungen¹ berichtet worden ist, stets die Einwirkung des Aluminiumchlorids in Gegenwart von Benzol verwendet worden. Vor längerer Zeit ist jedoch im hiesigen Laboratorium die Untersuchung der Entbromung von Halogenphenolen durch Zinkstaub und Eisessig in Angriff genommen worden. Im folgenden soll über Versuche auf diesem Gebiete berichtet werden, bei denen das *o*-Chlorphenol als Ausgangsmaterial gedient hat. Diese Gelegenheit haben wir gleichzeitig benützt, um eine Anzahl von Lücken, welche die Reihe der vom *o*-Chlorphenol sich herleitenden Verbindungen noch aufweist, auszufüllen. Wir haben beobachtet, daß eine Eisessiglösung des 2-Chlor-4,6-Dibromphenols (I)² beim Kochen mit Zinkstaub leicht entbromt wird; man erhält dabei ein unter Atmosphärendruck von 232 bis 235° (unkorrigiert) destillierendes, krystallinisch erstarrendes Phenol, welches sich als das



o-Chlor-*p*-Bromphenol (II) erwiesen hat. Denn bei der Nitrierung mit farbloser Salpetersäure entsteht das *o*-Chlor-*p*-Brom-*o*-Nitrophenol (III).

Unser Nitrokörper zeigt den von Ling³ für das 2-Chlor-4-Brom-6-Nitrophenol angegebenen Schmelzpunkt (114°). Bekanntlich

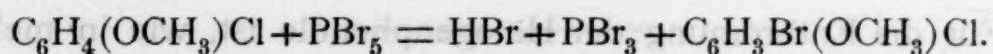
¹ M. Kohn und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie von 1923 an.

² Weitere Angaben über das 2-Chlor-4,6-Dibromphenol enthält eine demnächst zur Veröffentlichung gelangende Arbeit von M. Kohn und F. Rabinowitsch.

³ Soc., 55, 585—587.

entstehen bei der Bromierung der Phenole in den meisten Fällen zunächst *p*-Bromphenole und erst, wenn die Parastellungen besetzt sind, suchen die später eintretenden Bromatome die Orthostellungen zum Hydroxyl auf. Die Entbromung des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenols mit Zinkstaub und Eisessig lehrt somit, daß das bei der Bromierung später eintretende, zum Hydroxyl *o*-ständige Bromatom bei der Entbromung zuerst austritt.

Wir sind in der Lage, auch einen anderen Weg anzugeben, der die Darstellung des *o*-Chlor-*p*-Bromphenols ermöglicht. Für diesen Zweck wird das *o*-Chlorphenol durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat zunächst in das *o*-Chloranisol verwandelt und letzteres (1 Mol) mit einem Mol Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad bis zur beendigten Bromwasserstoffentwicklung erhitzt, wobei die Umwandlung in das *o*-Chlor-*p*-Bromanisol erfolgt.



Beim Eingießen des abgekühlten Reaktionsgemisches in Wasser fällt das *o*-Chlor-*p*-Bromanisol in Form eines krystallinisch erstarrenden Öles aus. Das Reaktionsprodukt ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar. Die Entmethylierung des Anisols durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure gibt das *o*-Chlor-*p*-Bromphenol. Denn das in der geschilderten Weise, ausgehend vom *o*-Chloranisol dargestellte *o*-Chlor-*p*-Bromphenol kann ebenfalls einwandfrei durch die Nitrierung identifiziert werden. Man erhält auch hier das *o*-Chlor-*p*-Brom-*o*-Nitrophenol vom richtigen Schmelzpunkt 113°. Würde das isomere *o*-Chlor-*o*-Bromphenol vorliegen, so könnte bei der Nitrierung nur das *o*-Chlor-*o*-Brom-*p*-Nitrophenol sich bilden, welches bei 137° schmilzt.¹ Das *o*-Chlor-*p*-Bromphenol nimmt ohne Schwierigkeit ein Atom Jod in alkalischer Lösung auf. Es resultiert das *o*-Chlor-*p*-Brom-*o*-Jodphenol (IV). Letzteres kann mit Kalilauge und Dimethylsulfat in das 2-Chlor-4-Brom-6-Jodanisol übergeführt werden.

Wir haben das *o*-Chlorphenol durch Einwirkung einer überschüssigen Brombromkaliumlösung in das 2-Chlor-4, 6-Dibromphenolbrom (Chlortribromzyklohexadienon, V) übergeführt, letzteres durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu dem in der Literatur bereits beschriebenen 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) oxydiert, welches wir mit schwefeliger Säure reduziert haben. Durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat haben wir den 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther gewonnen, der mit rauchender Salpetersäure zum 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VII) nitrierbar ist.

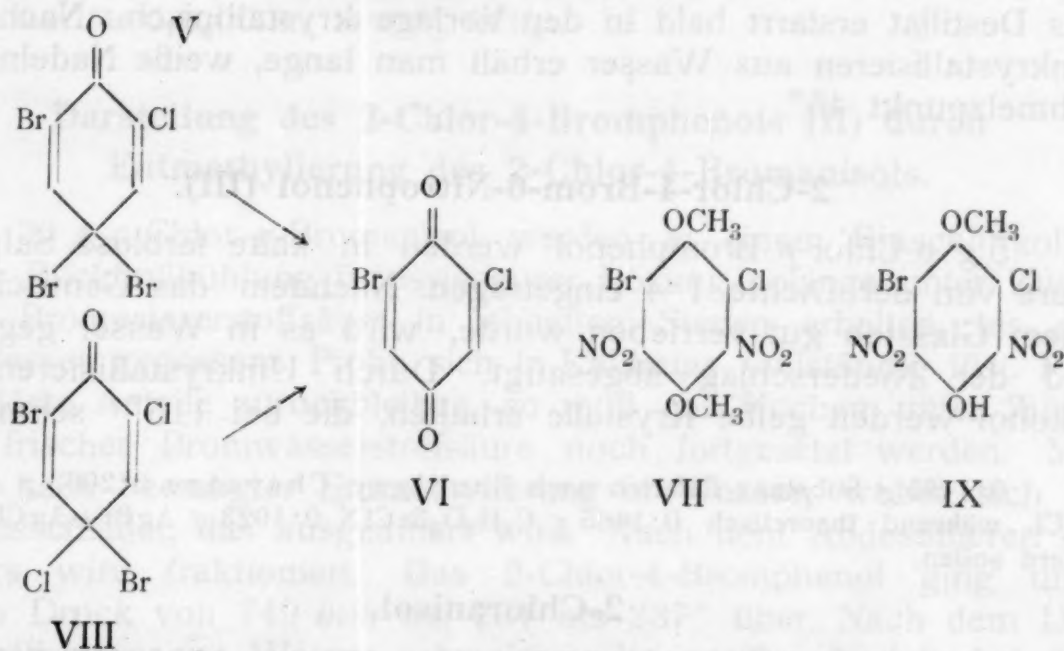
Dabei haben wir uns der analogen Reaktionsfolge bedient, durch die M. Kohn und L. W. Guttman² ausgehend vom Tri-

¹ Ling, Soc., 55, 57; Clark, Am., 14, 563.

² Monatshefte für Chemie, 45, 573 u. f. (1924).

bromphenolbrom zum 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther und später M. Kohn und R. Marberger¹ ausgehend vom Trichlorphenol zum 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther gelangt sind.

Zum 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther kann man übrigens auch gelangen, wenn man vom Phenol ausgeht. M. Kohn und S. Sußmann² haben seinerzeit mitgeteilt, daß Phenol durch Chlorierung mit 2 Molen Chlor in kalter Eisessiglösung in das 2,4-Dichlorphenol übergeht, während das 2,6-Dichlorphenol dabei nicht in nennenswerten Mengen gebildet wird. Durch Bromierung des 2,4-Dichlorphenols mit überschüssigem Brom in Form einer Brombromkaliumlösung erhält man das 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VIII), welches durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in das 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) umgewandelt wird. Das 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) wird mit schwefeliger Säure zum 2-Chlor-6-Bromhydrochinon reduziert, letzteres methyliert und der Methyläther mit rauchender Salpetersäure zum 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VII) nitriert.



Wir möchten aber doch dem ersten Verfahren, welches vom *o*-Chlorphenol ausgeht, den Vorzug geben gegenüber dem zweiten, bei dem das aus Phenol dargestellte 2,4-Dichlorphenol als Ausgangsmaterial verwendet wird. Im ersten Falle wird bei der Oxydation des Ketobromids, des 2-Chlor-4,6-Dibromphenolbroms (V) zum 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) nur freies Brom abgespalten. Dagegen erfolgt im zweiten Falle bei der Oxydation des 2,4-Dichlor-6-Bromphenolbroms (VIII) zum 2-Chlor-6-Bromchinon (VI) neben der Abspaltung von Brom auch die Abspaltung von Chlor und es

¹ Monatshefte für Chemie, 45, 647 u. f. (1924).

² » » » 46, 584 (1925).

ist jedenfalls möglich, daß das im Oxydationsgemisch in Freiheit gesetzte Chlor einen Teil des Broms im chinoiden Kern verdrängt und an seine Stelle tritt.

Wir haben den 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VII) mit siedendem Pyridin behandelt und aus dem gebildeten *n*-Methylpyridiniumsalz des 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers durch Ansäuern den 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (IX) erhalten.

Reduktion des 2-Chlor-4,6-Dibromphenols (I) zum 2-Chlor-4-Bromphenol (II) durch Zinkstaub und Eisessig.

60 g 2-Chlor-4,6-Dibromphenol werden mit der gleichen Menge Zinkstaub und 200 cm^3 Eisessig unter Rückflußkühlung $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Man gießt die Lösung durch ein Faltenfilter, um den überschüssigen Zinkstaub zu entfernen, und läßt das Filtrat in Wasser einfließen, wobei sich ein Öl ausscheidet, welches ausgeäthert wird. Nach dem Vertreiben des Äthers destilliert die Substanz bei 232 bis 235° (unkorrigiert) und einem Druck von 750 mm. Das Destillat erstarrt bald in der Vorlage krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 45°.

2-Chlor-4-Brom-6-Nitrophenol (III).

5 g *o*-Chlor-*p*-Bromphenol werden in kalte farblose Salpetersäure von der Dichte 1.4 eingetragen. Nachdem das Gemisch mit einem Glasstab gut verrieben wurde, wird es in Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden gelbe Krystalle erhalten, die bei 115°¹ schmelzen.

0.1465 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne 0.2063 g AgBr + AgCl, während theoretisch 0.1465 g $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{BrClN}$ 0.1923 g AgBr + AgCl hätten liefern sollen.

2-Chloranisol.

100 g *o*-Chlorphenol (Siedepunkt 172 bis 178° bei 748 mm) werden, wie üblich, mit Kalilauge und Dimethylsulfat zunächst in der Kälte in einer Stöpselflasche methyliert, wobei sich ein Öl ausscheidet, dann wird das Gemisch zum Zweck der Vervollständigung der Reaktion eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit muß nach Beendigung der Methylierung alkalisch reagieren, widrigenfalls muß frische Lauge zugegeben und neuerlich auf dem siedenden Wasserbad erhitzt werden. Man läßt erkalten, sammelt das Öl mit Äther und unterwirft den nach dem Verjagen des Äthers verbleibenden Rückstand der Destillation. Siedepunkt 194 bis 200° (unkorrigiert) bei einem Druck von 751 mm.

¹ Ling a. a. O.

2-Chlor-4-Bromanisol.

20·6 g *o*-Chloranisol (1 Mol) werden in einem trockenen mit Steigrohr versehenen Kolben mit 62 g Phosphorpentabromid (1 Mol) versetzt. Die Reaktion setzt unter Selbsterwärmung und Bromwasserstoffentwicklung schon ohne äußere Wärmezufuhr ein. Sodann wird im siedenden Salzwasserbad eine halbe Stunde erhitzt. Man kühlt den Kolben ab und gießt den Inhalt unter Umrühren auf Eisstücke. Das anfangs abgeschiedene Öl erstarrt bald kristallinisch. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und verreibt gründlich mit Kalilauge. Das rohe Chlorbromanisol wird wiederum abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Es geht bei der Destillation unter einem Druck von 748 mm bei 241 bis 248° (unkorrigiert) über und erstarrt sofort in der Vorlage. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen die weißen Nadeln bei 70°.

0·1635 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1775 g AgJ.

Gef.: 14·35% OCH_3 ;

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{OClBr}$: 14·01% OCH_3 .

Darstellung des 2-Chlor-4-Bromphenols (II) durch Entmethylierung des 2-Chlor-4-Bromanisols.

20 g *o*-Chlor-*p*-Bromanisol werden in einem Einschliffkolben unter Rückflußkühlung in essigsaurer Lösung solange unter Zusatz 66% Bromwasserstoffsäure in lebhaftem Sieden erhalten, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in Kalilauge vollständig löst. Falls ungelöste Anteile zurückbleiben, so muß das Kochen unter Zusatz von frischer Bromwasserstoffsäure noch fortgesetzt werden. Man gießt nach beendeter Entmethylierung in Wasser, wobei sich ein Öl ausscheidet, das ausgeäthert wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird fraktioniert. Das 2-Chlor-4-Bromphenol ging unter einem Druck von 749 mm bei 231 bis 237° über. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmelzen die weißen Nadeln bei 47°.

Die Identität des so erhaltenen *o*-Chlor-*p*-Bromphenols mit dem durch die Reduktion des 2-Chlor-4,6-Dibromphenols mit Zinkstaub und Eisessig dargestellten Produkte erweist überdies auch die Nitrierung. Der durch Übergießen mit farbloser Salpetersäure entstehende Nitrokörper schmilzt nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 113°.¹

2-Chlor-4-Brom-6-Jodphenol (IV).

10 g *o*-Chlor-*p*-Bromphenol werden mit 50 cm³ Wasser und 5·8 g Ätznatron versetzt und die Lösung auf 300 cm³ verdünnt.

¹ Ling a. a. O.

Andererseits werden 18 g Jod durch Zusatz von 23 g Kaliumjodid und 30 cm³ Wasser gelöst. In die alkalische Phenollösung wird diese Jodjodkaliumlösung allmählich eingerührt und hierauf das Gemisch ganz gelinde erwärmt. Es tritt gewöhnlich eine Braunfärbung ein, die aber auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge wieder verschwindet. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das überschüssige Jod durch Zusatz von starker wässriger schwefeliger Säure beseitigt, der Niederschlag abgesaugt und mit schwefeliger Säure und Wasser gut ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 70°.

0.2524 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne
0.1793 g AgJ und 0.2353 g AgBr+AgCl, während
0.2524 g C₆H₃OBrClJ 0.2508 g AgCl+AgBr hätten liefern sollen.

Gef.: 38.40% J;

Ber. für C₆H₃OBrClJ: 38.080% J.

2-Chlor-4-Brom-6-Jodanisol.

5 g 2-Chlor-4-Brom-6-Jodphenol werden in üblicher Weise mit Dimethylsulfat und 20% Kalilauge methyliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dünne, weiße Nadeln, die bei 39° schmelzen.

0.3293 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne
0.2243 g AgJ und 0.3074 g AgBr+AgCl, während
0.3293 g C₇H₅OClBrJ 0.3142 g AgBr+AgCl hätten liefern sollen.
0.1549 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.1079 g AgJ.

Gef.: 36.80% J, 9.20% OCH₃;

Ber. für C₇H₅OClBrJ: 36.50% J, 8.90% OCH₃.

Darstellung des 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (VII), ausgehend vom *o*-Chlorphenol.

In einer Flasche suspendiert man 20 g *o*-Chlorphenol in 5 l Wasser und gibt dazu eine Brombromkaliumlösung, die aus 200 g Bromkalium, 500 cm³ Wasser und 70 cm³ Brom hergestellt wurde. Die Flasche wird 5 Tage unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Der zuerst ausgefallene weiße Niederschlag wird allmählich gelb, indem ein drittes Bromatom unter Bildung des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenolbroms (V) aufgenommen wird. Nach 5 Tagen wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet.

30 g der getrockneten Substanz wurden durch Eintragen in 100 cm³ rauchender Salpetersäure zum *o*-Chlor-*o*-Bromchinon oxidiert. Man gießt in Wasser, krystallisiert das rohe Chinon aus Alkohol um und reduziert durch Kochen mit starker, wässriger

schwefeliger Säure zum 2-Chlor-6-Bromhydrochinon, welches letzteres mit Dimethylsulfat und Natronlauge den Dimethyläther liefert. Der 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther destilliert unter einem Druck von 747 mm bei 271 bis 273°.

6 g 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther werden in 20 cm³ rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Die Lösung wird sodann auf Eisstücke gegossen, wobei ein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 135°.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·609 mg Substanz lieferten 3·760 mg CO₂ und 0·57 mg H₂O.
- II. 7·595 mg „ „ 0·5263 cm³ N bei 16° und 746 mm Druck.
- III. 3·871 mg „ „ 0·266 cm³ N bei 16° und 737 mm Druck,
- IV. 3·730 mg „ „ 1·276 mg Halogen.
- V. 0·2365 g „ „ nach Zeisel 0·3192 g AgJ.

0·4848 g lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·4620 g AgBr+AgCl, während 0·4848 g theoretisch 0·4707 g AgBr+AgCl hätten liefern sollen.

Gef.: I. 28·41% C, 1·76% H; II. 8·03% N; III. 7·87% N; IV. 34·21% Halogen; V. 17·83% OCH₃;

ber. für C₈H₆O₆N₂ClBr: 28·11% C, 1·77% H, 8·20% N, 33·78% Halogen, 18·17% OCH₃.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers folgendes mit:

Die Substanz, aus Alkohol mit oder ohne Acetonzusatz durch langsames Abkühlen auskrystallisiert, gibt Tafeln des rhombischen Systems, anscheinend der bipyramidalen Klasse angehörig. Senkrecht auf die Tafelfläche steht die spitze Bissektrix γ , die Richtung des kleinsten Brechungsexponenten α liegt im spitzen Rhombenwinkel der Tafeln. $2E = 93^\circ$, $\beta (\beta - \alpha) = 0\cdot0247$.

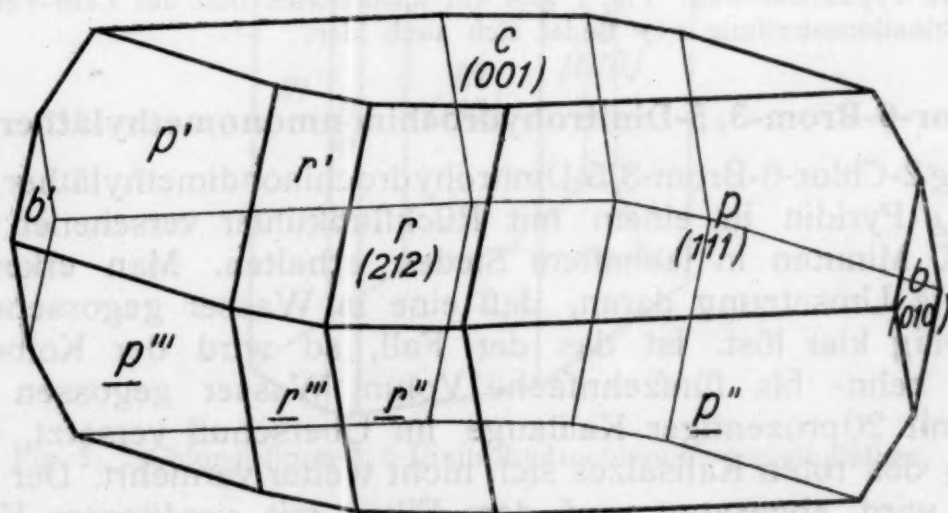


Fig. 1. 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther.

An der Begrenzung der Flächen nehmen außer der Basis $c = (001)$ noch die Pyramiden $p = 111$ und $r = 212$ teil, nur mit kleinen Flächen ist das Pinakoid (010) entwickelt.

Die Krystalle erwiesen sich als isomorph mit den entsprechenden des Dichlor und der Dibromverbindung [(1) und (2)], eine zweite, monokline Modifikation wie bei der Dichlorverbindung wurde hingegen nicht beobachtet.

Auffallend ist, daß das Element p_0 außerhalb derjenigen für die Dichlor- und Dibromverbindung fällt, was voraussetzen würde, daß isomorphe Mischungen keine lineare Funktion des Axenverhältnisses zeigen würden.

Um die Elemente vergleichen zu können, muß die Aufstellung gegen jene, die bei der ersten Messung der Dibromverbindung gewählt wurde, durch Vertauschung der b - und der c -Achse geändert werden, alsdann ergibt sich für:

Dichlorverbindung,

rhomb. Modifikation: $a:b:c = 0.89446:1:1.61190$, $p_0 = 1.80214$

Bromchlorverbindung

$a:b:c = 0.89439:1:1.61023$, $p_0 = 1.80051$

Dibromverbindung

$a:b:c = 0.89116:1:1.60552$, $p_0 = 1.80162$

Die optischen Verhältnisse sind fast genau dieselben, wie bei der Dichlorverbindung. Leider war es wegen der zahlreichen Mutterlaugeneinschlüsse und der teilweisen Löslichkeit in Wasser nicht möglich, eine Dichtenbestimmung behufs Berechnung der topischen Achsen vorzunehmen.

Die Winkelwerte schwanken jedoch bei den beiden Endgliedern so wenig, daß diese Abweichung noch innerhalb der Verschiedenheiten der Einzelmessungen liegt. In folgender Tabelle sind die berechneten Werte bei den drei Verbindungen zusammengestellt.

Dichlorverbindung					Chlorbromverbindung				
	φ		ρ			φ		ρ	
111	48°	111 $\frac{1}{3}$ '	67°	31' 50"	48°	11' 33"	67°	30' 39"	
212	65	54 23"	63	08 08	65	54 26	63	06 50	
Dibromverbindung									
	φ		ρ			φ		ρ	
	48°	17' 06"			67°	29 $\frac{1}{2}$ '			
	65	59'			63	06' 09"			

Ein Unterschied gegen beide isomorphe ist sonst nur in der Ausbildung zu bemerken, indem die Chlorbromverbindung meist ausgesprochen tafelige Krystalle nach (001), besonders bei Acetonzusatz, zeigte, während bei den Endgliedern der pyramidale Typus überwog. Fig. 1 gibt ein idealisiertes Bild der ClBr-Verbindung. Die Kombinationsstreifung $r:p$ findet sich auch hier.

2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (IX).

8 g 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther werden mit 18 g Pyridin in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben etwa 30 Minuten in lebhaftem Sieden erhalten. Man erkennt die beendigte Umsetzung daran, daß eine in Wasser gegossene Probe sich völlig klar löst. Ist das der Fall, so wird der Kolbeninhalt in das zehn- bis fünfzehnfache Volum Wasser gegossen und so lange mit 20prozentiger Kalilauge im Überschuß versetzt, bis die Fällung des roten Kalisalzes sich nicht weiter vermehrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf dem Filter mit verdünnter Kalilauge

¹ M. Kohn und R. Marberger, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., 1924, Abt. IIb, 133. Bd., p. 656.

² M. Kohn und L. W. Guttman, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., 1924, Abt. IIb, 133. Bd., p. 586.

nachgewaschen und sodann in überschüssige 20prozentige Schwefelsäure eingetragen. Man erwärmt auf dem Drahtnetz, bis das rote Kalisalz vollständig verschwunden und der 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther zu einem gelben Öl zusammengeschmolzen ist. Unveränderte Fragmente des roten Kalisalzes dürfen nicht vorhanden sein. Beim Abkühlen erstarrt das Öl und überdies fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, trocknet im Vakuum und krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff um. Schmelzpunkt 124° . Die Analysen ergaben:

- I. 3.911 mg Substanz lieferten 3.730 mg CO_2 und 0.60 mg H_2O .
 II. 11.449 mg „ „ 0.8958 cm^3 N bei 20° und 746 mm Druck.
 III. 0.3646 g „ „ nach Zeisel 0.2694 g AgJ.

0.2852 g lieferten nach Baubigny-Chavanne 0.2757 g AgBr+AgCl, während 0.2852 g theoretisch 0.2887 g AgBr+AgCl hätten liefern sollen.

Gef.: I. 26.00% C, 1.70% H; II. 8.940% N; III. 9.760% OCH_3 ;

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{BrCl}$: 25.650% C, 1.230% H, 8.550% N, 9.470% OCH_3 .

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers folgendes mit:

Die mir übergebenen Krystalle eigneten sich ohne Umkrystallisieren zur Messung. Es sind kurze, gelbe, monokline Prismen, die optische Achsenebene scheint parallel 010 zu liegen, die Richtung des größten Brechungsexponenten γ

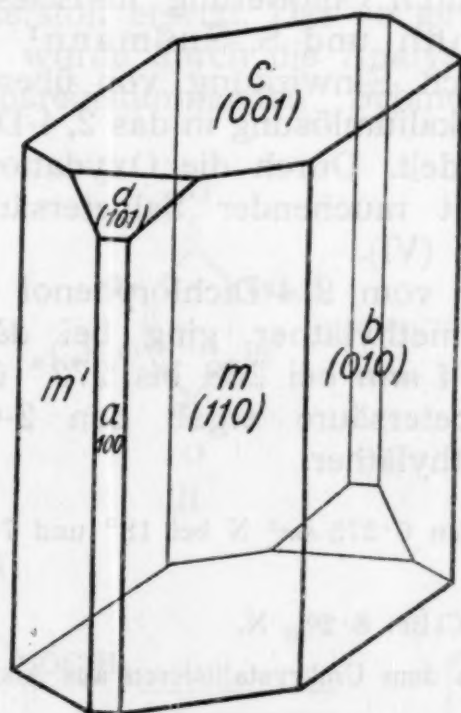


Fig. 2. 2-Chlor-6-Brom-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther.

liegt sehr nahe der Kante $(010):(101)$. Pleochroismus merklich, α sehr hellgelb, bei sehr dünnen Krystallen farblos, γ stroh- bis kanariengelb. Doppelbrechung ziemlich stark.

Die Krystalle sind begrenzt von (110) , (010) , (001) , (101) und sehr schmal (100) , sie scheinen der prismatischen Klasse anzugehören.

Achsenverhältnis $a:b:c$: 1.13723:1:0.93586, $\beta = 180 - \mu = 94^{\circ} 22' 9''$.

Bst.	Symb.	Anz.	φ	ρ	Dichlorverbindung	
					φ	ρ
<i>b</i>	010	14	0° —	90° —	— —	— —
<i>a</i>	100	9	90 —	90 —	— —	— —
<i>c</i>	001	6	90 —	4 22·9'	90° —	3°59·6'
<i>d</i>	101	7	90 —	41 58 3	90 —	41 12½
<i>m</i>	110	27	41 19·5'	90 —	41 39½	90 —

Auch hier ist eine sehr große Annäherung an die Werte für die Dichlorverbindung (siehe Kohn und Marberger l. c. 659) zu verzeichnen, die Messungen schwankten hier zwischen weiteren Grenzen, der Unterschied liegt aber weit außerhalb dieser Schwankungen. Eine Dichtebestimmung war leider auch hier nicht möglich.

Das Achsenverhältnis für die Dichlorverbindung ist

$$a:b:c = 1:12679:1:0\cdot90567, \beta = 93^\circ 39\cdot6'.$$

Die Krystalle der Chlorbromverbindung zeigten im Gegensatz zur Dichlorverbindung 001 vorwiegend gegen (101), wie Fig. 2 zeigt.

Darstellung des 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (VII), ausgehend vom 2, 4-Dichlorphenol.

Phenol wird durch Chlorierung in Eisessiglösung nach den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann¹ in das 2, 4-Dichlorphenol, letzteres durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Form einer Brombromkaliumlösung in das 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbrom (VIII) umgewandelt. Durch die Oxydation des 2, 4-Dichlor-6-Bromphenolbroms mit rauchender Salpetersäure erhält man das 2-Chlor-6-Bromchinon (VI).

Der ausgehend vom 2, 4-Dichlorphenol gewinnbare 2-Chlor-6-Bromhydrochinondimethyläther ging bei der Destillation unter einem Druck von 774 mm bei 268 bis 272° über. Die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure ergab den 2-Chlor-6-Brom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther.

3·651 mg Substanz lieferten 0·275 cm³ N bei 18° und 724 mm Druck.

Gef.: 8·41% N.

Ber. für C₈H₆O₆N₂ClBr: 8·20% N.

Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 131°.

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 584 u. f. (1925).

Über den Diphenyläther des 2, 5-Dioxychinons und verwandte Verbindungen

XXIII. Mitteilung über Bromphenole

Von

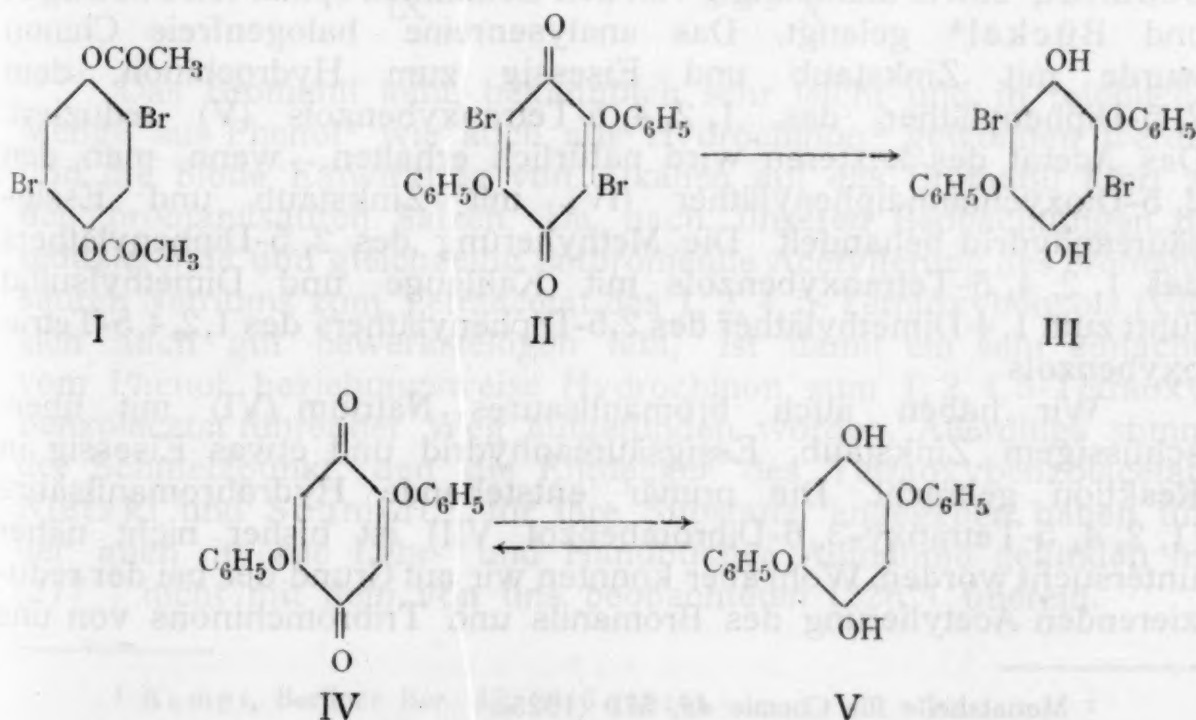
Moritz Kohn und Josef Julius Sußmann

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

Da sich Zinkstaub und Eisessig, wie in der vorangehenden Mitteilung dargelegt worden ist, als geeignetes Entbromungsmittel erwiesen hatte, haben wir solche Versuche auch beim Bromanil ausgeführt, nur haben wir an Stelle des Eisessigs Essigsäureanhydrid benützt.

Beim Bromanil erhält man, wie wir gefunden haben, durch Kochen mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig glatt das 2, 5-Dibromhydrochinondiacetat (I). Es treten also zwei zueinander *p*-ständige Bromatome aus und werden durch Wasserstoff ersetzt. Das so gewonnene 2, 5-Dibromhydrochinondiacetat wurde durch die Analyse und seinen mit den Literaturangaben übereinstimmenden Schmelzpunkt¹ einwandfrei identifiziert.



¹ H. Schulz, Berliner Ber. 15, 654 (159.5 bis 161°).

Die gleichen Versuche haben wir auch mit dem Tribromchinon, welches durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol, nach den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann,¹ leicht darstellbar ist, ausgeführt. Bei der reduzierenden Acetylierung wird das Tribromchinon unter gleichzeitiger Entbromung angegriffen. Man erhält dabei ebenso das 2, 5-Dibromhydrochinondiacetat wie aus dem Bromanil.

Dieses Ergebnis erscheint leicht verständlich, denn offenbar muß auch die reduzierende zum 2, 5-Dibromhydrochinondiacetat führende Acetylierung des Bromanils über das Tribromhydrochinon als Zwischenprodukt führen.

Jakson und Grindley² verdanken wir die schöne Beobachtung, daß Bromanil bei der Behandlung mit Alkaliphenolaten zwei zueinander *p*-ständige Bromatome gegen Phenoxyreste austauscht, indem der Bromanilsäurediphenyläther (II) gebildet wird. Letzterer kann durch die Reduktion in den Hydrobromanilsäurediphenyläther (2, 5-Diphenyläther des 1, 2, 4, 5-Tetraoxy-3, 6-Dibrombenzols III) umgewandelt werden.

Wir haben Bromanilsäurediphenyläther mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig anhaltend gekocht. Hierauf haben wir die essigsäure Lösung mit Chromsäure oxydiert, wobei ein in prächtigen gelben Blättern krystallisierendes, völlig halogenfreies Chinon der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_4$ sich bildet. Es liegt somit der bisher unbekannte Diphenyläther (IV) des 2, 5-Dioxychinons vor. Bemerkenswert ist, daß der 2, 5-Dioxychinondiphenyläther (IV) rein gelb, während der Bromanilsäurediphenyläther (II) orangerot ist. Zum Dimethyläther des 2, 5-Dioxychinons sind bereits Nietzki und Schmidt,³ sowie unabhängig von den Genannten später Knövenagel und Bückel⁴ gelangt. Das analysenreine halogenfreie Chinon wurde mit Zinkstaub und Eisessig zum Hydrochinon, dem 2, 5-Diphenyläther des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols (V) reduziert. Das Acetat des letzteren wird natürlich erhalten, wenn man den 2, 5-Dioxychinondiphenyläther (IV) mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid behandelt. Die Methylierung des 2, 5-Diphenyläthers des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols mit Kalilauge und Dimethylsulfat führt zum 1, 4-Dimethyläther des 2, 5-Diphenyläthers des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols.

Wir haben auch bromanilsaures Natrium (VI) mit überschüssigem Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig in Reaktion gebracht. Die primär entstehende Hydrobromanilsäure (1, 2, 4, 5-Tetraoxy-3, 6-Dibrombenzol VII) ist bisher nicht näher untersucht worden. Wohl aber konnten wir auf Grund der bei der reduzierenden Acetylierung des Bromanils und Tribromchinons von uns

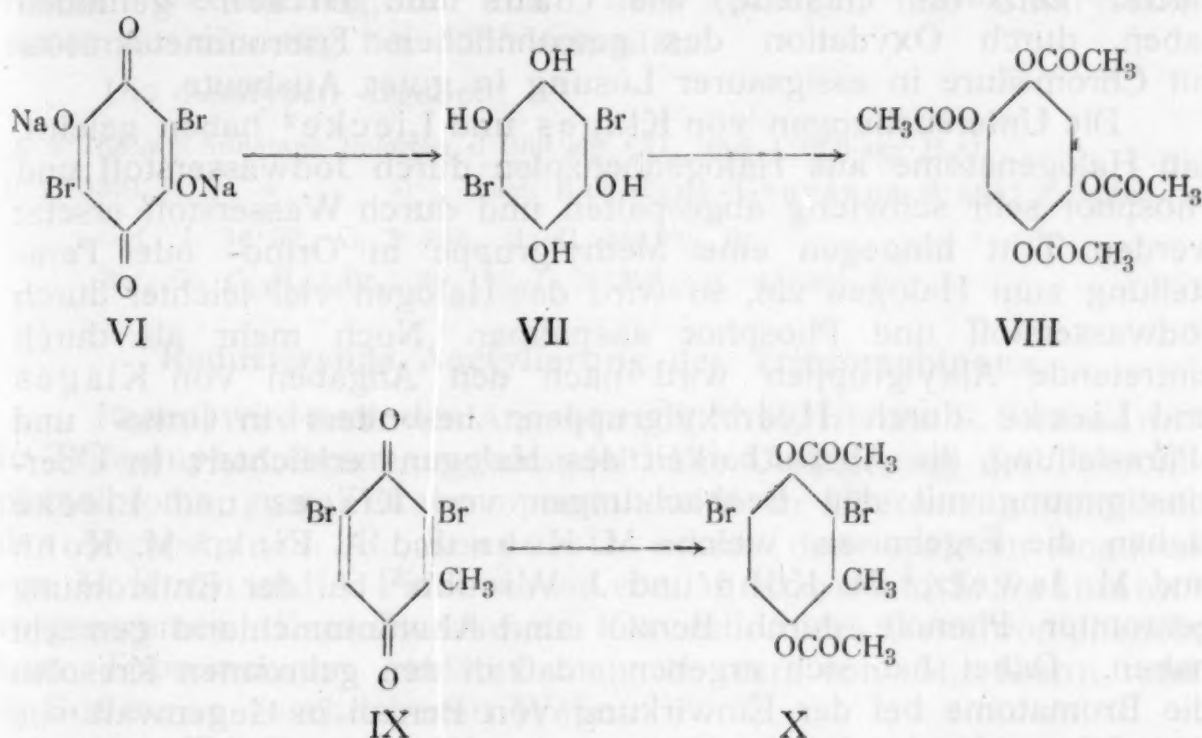
¹ Monatshefte für Chemie 46, 579 (1925).

² Americ. chem. Journ. 17, 651.

³ Berliner Ber. 21, 2376.

⁴ Berliner Ber. 34, 3996.

gemachten Erfahrungen erwarten, daß in der Hydrobromanilsäure die beiden zueinander *p*-ständigen Bromatome, von denen jedes sich zwischen zwei Hydroxylen befindet, als besonders leicht gegen Wasserstoff austauschbar erweisen werden. Wir haben uns in unseren Hoffnungen nicht getäuscht. Man erhält dabei, wenn die reduzierende Acetylierung entsprechend lang gedauert hat, ein völlig halogenfreies Produkt der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_8$. Die primär entstehende Hydrobromanilsäure (1,2,4,5-Tetraoxy-3,6-Dibrombenzol VII) wird demnach zum 1,2,4,5-Tetraoxybenzol entbromt, welches letzteres acetyliert wird.



Das Bromanil kann bekanntlich sehr leicht und in reichlicher Menge aus Phenol¹ wie auch aus Hydrochinon² gewonnen werden und die bloße Einwirkung von Alkalien auf das Bromanil führt zu den bromanilsauren Salzen. Da nach unseren Beobachtungen die reduzierende und gleichzeitig entbromende Acetylierung des bromanilsauren Natriums zum Tetraacetat des 1,2,4,5-Tetraoxybenzols (VIII) sich auch gut bewerkstelligen läßt, ist damit ein sehr einfacher vom Phenol, beziehungsweise Hydrochinon zum 1,2,4,5-Tetraoxybenzolacetat führender Weg aufgefunden worden. Allerdings stimmt der Schmelzpunkt, den die Entdecker des Tetraoxybenzolacetats, Nietzki und Schmidt,³ für ihre Substanz angegeben haben und der auch in alle Lehr- und Handbücher Aufnahme gefunden hat (217°) nicht mit dem von uns beobachteten (226°) überein.

¹ Kempf, Berliner Ber. 47, 2615 (1914).

² Ling, Soc. 61, 568 und

Torrey und Hunter, Americ. Soc. 34, 702 (1912).

³ Berliner Ber. 21, 2374 und 22, 1654.

Wir haben die Darstellung des 1,2,4,5-Tetraoxybenzolacetats nach der von uns angegebenen Methode des öfteren wiederholt und dabei stets den gleichen Schmelzpunkt beobachtet. Vielleicht ist übrigens die von Nietzki und Schmidt gemachte Schmelzpunktangabe eine unkorrigierte oder durch einen Druckfehler veranlaßt worden.

Im Anschluß an unsere Versuche über die reduzierende und gleichzeitig entbromende Acetylierung der Derivate des gewöhnlichen Chinons haben wir auch die gleichen Versuche mit dem Dibromtoluchinon (IX) [3,5-Dibrom-2-Methyl-1,4-Benzochinon] gemacht. Letzteres entsteht, wie Claus und Hirsch¹ gefunden haben, durch Oxydation des gewöhnlichen Tribrommetakresols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in guter Ausbeute.

Die Untersuchungen von Klages und Liecke² haben gelehrt, daß Halogenatome aus Halogenbenzolen durch Jodwasserstoff und Phosphor sehr schwierig abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden. Tritt hingegen eine Methylgruppe in Ortho- oder Parastellung zum Halogen ein, so wird das Halogen viel leichter durch Jodwasserstoff und Phosphor abspaltbar. Noch mehr als durch eintretende Alkylgruppen wird nach den Angaben von Klages und Liecke durch Hydroxylgruppen, besonders in Ortho- und -Parastellung, die Abspaltbarkeit des Halogens erleichtert. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Klages und Liecke stehen die Ergebnisse, welche M. Kohn und A. Fink,³ M. Kohn und M. Jawetz,⁴ M. Kohn und J. Wiesen⁵ bei der Entbromung gebromter Phenole durch Benzol und Aluminiumchlorid gemacht haben. Dabei hat sich ergeben, daß in den gebromten Kresolen die Bromatome bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid viel leichter gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, wie bei den Bromsubstitutionsprodukten des Phenols. Wir haben daher erwarten müssen, daß das Dibromtoluchinon (IX) vielleicht sogar noch leichter als das Bromanil, beziehungsweise Tribromchinon durch Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Eisessig entbromt werden dürfte. Unsere Versuche haben jedoch gelehrt, daß bei der reduzierenden Acetylierung des Dibromtoluchinons (IX) sich wohl die Abspaltung von Brom qualitativ nachweisen läßt, aber beim Umkrystallisieren des Produktes wurde ein bei 140° schmelzender Körper erhalten, welcher sich als das Dibromtoluhydrochinondiacetat (X) herausgestellt hat. Es zeigt sich somit, daß der Eintritt einer Methylgruppe in das Molekül des Hydrochinons durchaus nicht die Entbromung erleichtert.

¹ Journal für praktische Chemie 39, 60.

² » » » » 61, 307 u. f.

³ Monatshefte für Chemie 44, 183 u. f. (1923).

⁴ » » » » 44, 197 u. f. (1923).

⁵ » » » » 45, 251 u. f. (1924).

Bildung des 2, 5-Dibromhydrochinondiacetats (I) aus Bromanil durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäureanhydrid.

10 g rohes Bromanil¹ wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zugabe von 10 g Zinkstaub im Ölbad im schwachen Sieden erhalten. Nach drei Viertelstunden werden einige Kubikzentimeter Eisessig und etwas frischer Zinkstaub zugegeben und eine weitere Viertelstunde gekocht. Man entfernt den überschüssigen Zinkstaub, indem man durch ein Faltenfilter gießt. Das Filtrat gibt beim Verdünnen mit Wasser einen weißen krystallinen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Eisessig bei 165° schmilzt.

Die Analysen ergaben:

- I. 4.788 mg Substanz lieferten 6.069 mg CO₂ und 1.066 mg H₂O.
II. 0.5331 g » » nach Baubigny-Chavanne 0.5681 g AgBr.

Gef.: I. 34.50% C, 2.490% H; II. 45.30% Br.

Ber. für C₁₀H₈O₄Br₂: 34.10% C, 2.290% H, 45.40% Br.

Reduzierende Acetylierung des Tribromchinons.

Phenol wird nach den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann² in Tribromphenolbrom umgewandelt. Die Umlagerung des Tribromphenolbroms zum Tetrabromphenol wird in Übereinstimmung mit den Angaben von R. Benedikt³ sowie den späteren Angaben von M. Kohn und A. Fink⁴ sowie von M. Kohn und S. Sußmann⁵ vorgenommen. Zum Zwecke der Oxydation des Tetrabromphenols zum Tribromchinon verfährt man in der von M. Kohn und S. Sußmann beschriebenen Weise.

10 g Tribromchinon werden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und unter Zugabe von 10 g Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig im Ölbad erhitzt. Nach drei Viertelstunden werden einige Kubikzentimeter Eisessig und etwas frischer Zinkstaub zugegeben und eine weitere Viertelstunde gekocht. Der überschüssige Zinkstaub wird entfernt, indem man durch ein Faltenfilter gießt und das Filtrat in Wasser einfließen läßt. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Eisessig schmelzen die weißen Nadeln bei 164°.

2, 5-Diphenoxychinon (IV).

Zu 21 g rohem feingepulvertem Bromanil (1 Mol), suspendiert in 50 cm³ Wasser, wird eine Kaliumphenolatlösung (2 Mole), dargestellt aus 12.5 g Phenol,

¹ Dargestellt aus Hydrochinon nach Ling, Soc. 61, 568.

² Monatshefte für Chemie 46, 577 (1925).

³ Annalen 199, 128 u. f.

⁴ Monatshefte für Chemie 44, 185 (1923).

⁵ » » » 46, 577 und 578 (1925).

6 g Ätzkali und 25 cm³ Wasser, hinzugefügt. Die Kaliumphenolatlösung wird in kleinen Anteilen zum Bromanil zugegeben, wobei sich die Lösung schwarz färbt und erwärmt. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird das Gemisch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol so lange nachgewaschen, bis die dunkle Verunreinigung entfernt ist und der Niederschlag eine orangefarbene Farbe angenommen hat.

20 g des rohen Bromanilsäurediphenyläthers werden mit Eisessig und der gleichen Menge Zinkstaub unter Rückflußkühlung 2 Stunden gekocht. Man trennt die Lösung von dem unangegriffenen Zinkstaub, indem man durch ein Filter gießt; das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, wobei sich eine harzige Fällung ausscheidet. Dieselbe wird durch Abgießen von der Zinkacetat- und -bromidlösung getrennt und zum Zwecke der vollständigen Dehalogenierung mit frischem Zinkstaub und Eisessig weitere 5 Stunden gekocht. Man entfernt wieder den überschüssigen Zinkstaub und läßt das Filtrat in einem trockenen Kolben fließen. Man kühlt ab, versetzt mit einer essigsäuren Lösung von Chromsäure bis zum Vorwalten eines geringen Überschusses an Chromsäure, sodann wird in Wasser gegossen, die Fällung abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe Tafeln von rhombischem Umriß. Schmelzpunkt 236°.

I. 3.602 mg Substanz lieferten 9.805 mg CO₂ und 1.45 mg H₂O.

II. 4.850 mg „ „ 13.150 mg CO₂ „ 1.84 mg H₂O.

Gef.: I. 74.260% C, 4.50% H; II. 73.950% C, 4.240% H.

Ber. für C₁₈H₁₂O₄: 73.950% C, 4.140% H.

2, 5-Diphenoxyhydrochinon (V).

10 g Diphenoxychinon werden mit Eisessig und Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Die Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen, um den überschüssigen Zinkstaub zu entfernen, und dann mit Wasser verdünnt, wobei ein weißer krystallinischer Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmelzen die weißen Nadeln bei 128°.

3.701 mg Substanz lieferten 9.950 mg CO₂ und 1.67 mg H₂O.

Gef.: 73.340% C, 5.050% H.

Ber. für C₁₈H₁₄O₄: 73.440% C, 4.80% H.

1, 4-Dimethyläther-2, 5-Diphenyläther des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols.

10 g Diphenoxyhydrochinon werden mit Dimethylsulfat und 20% Kalilauge übergossen und in einer Stöpselflasche längere Zeit geschüttelt. Es scheidet sich ein fester Körper aus, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. Die Analysen ergaben:

- I. 4.222 mg Substanz lieferten 11.480 mg CO₂ und 2.20 mg H₂O.
 II. 5.155 mg » » 14.070 mg CO₂ » 2.77 mg H₂O.
 III. 0.2088 g » » nach Zeisel 0.3003 g AgJ.
 IV. 0.1621 g » » » 0.2313 g AgJ.
 Gef.: I. 74.20% C, 5.83% H; II. 74.43% C, 6.02% H; III. 19.00% OCH₃;
 IV. 18.85% OCH₃.
 Ber. für C₂₀H₁₈O₄: 74.50% C, 5.63% H, 19.26% OCH₃.

2, 5-Diphenoxyhydrochinondiacetat.¹

5 g des reinen Diphenoxychinons werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und wenig Zinkstaub in einem Kolben mit Rückflußkühlung drei Viertelstunden im Ölbad gekocht. Man gießt die Lösung durch ein Filter, um vom überschüssigen Zinkstaub zu trennen, in kaltes Wasser, wobei sich ein weißer Niederschlag ausscheidet, der abgesaugt wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig werden weiße prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten.

4.305 mg Substanz lieferten 11.065 mg CO₂ und 1.97 mg H₂O.

Gef.: 70.10% C, 5.12% H.

Ber. für C₂₂H₁₈O₆: 69.80% C, 4.79% H.

Tetraacetat des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols (VIII).

10 g des Natriumsalzes der Bromanilsäure werden mit 50 g Essigsäureanhydrid und 10 g Zinkstaub in einem Kolben unter Rückflußkühlung 2 Stunden im Ölbad in schwachem Sieden erhalten. Nach Zugabe von wenig Eisessig und frischem Zinkstaub wird eine weitere halbe Stunde gekocht. Man entfernt den unangegriffen gebliebenen Zinkstaub, indem man durch ein Filter gießt. Das Filtrat läßt man in Wasser einfließen, wobei eine krystallinische Ausscheidung sich bildet. Man saugt ab und kocht dieses Produkt zum Zwecke der vollständigen Entbromung unter Zugabe von frischem Zinkstaub und Essigsäureanhydrid wieder 2 Stunden im Ölbad. Es wird neuerlich vom Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat im Wasser eingerührt und die nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids ausgefallene Substanz aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält rein weiße blättrige Gebilde vom Schmelzpunkt 226°. Die Analysen ergaben:

- I. 4.223 mg Substanz lieferten 8.40 mg CO₂ und 1.80 mg H₂O.
 II. 4.962 mg » » 9.80 mg CO₂ » 2.07 mg H₂O.

Gef.: I. 54.25% C, 4.77% H; II. 53.86% C, 4.66% H.

Ber. für C₁₄H₁₄O₈: 54.20% C, 4.55% H.

Entstehung des Dibromtoluhydrochinondiacetats (X) bei der reduzierenden Acetylierung des Dibromtoluchinons (IX).

5 g Dibromtoluchinon werden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und Zinkstaub unter Rückflußkühlung eine halbe Stunde

¹ Das Benzoylderivat, welches aus dem Hydrochinon nach Schotten-Baumann darstellbar ist, schmilzt bei 178° (weiße Nadeln aus Alkohol).

im Ölbad erhitzt. Es wird wenig Eisessig und frischer Zinkstaub zugegeben und eine weitere halbe Stunde erwärmt. Die Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen, um den zurückgebliebenen Zinkstaub zu entfernen. Das Filtrat verrührt man mit Wasser, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 140° .

Die Analysen ergaben:

- I. 3.961 mg Substanz lieferten 5.26 mg CO_2 und 0.98 mg H_2O .
 II. 4.186 mg » » 1.835 mg Halogen.

Gef.: I. 36.20% C, 2.760% H; II. 43.80% Halogen.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$: 36.070% C, 2.750% H, 43.60% Halogen.

Dehalogenierungen von Bromphenolen

XXIV. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Julius Pfeifer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

In der XXII. Mitteilung über Bromphenole ist von Moritz Kohn und J. Sußmann mitgeteilt worden, daß das 2-Chlor-4,6-dibromphenol beim Kochen mit Zinkstaub in einer Eisessiglösung eine partielle Entbromung erfährt, indem ein zum Hydroxyl ortho-ständiges Bromatom gegen Wasserstoff ersetzt wird. Denn das Entbromungsprodukt wurde als *o*-Chlor-*p*-bromphenol erkannt.

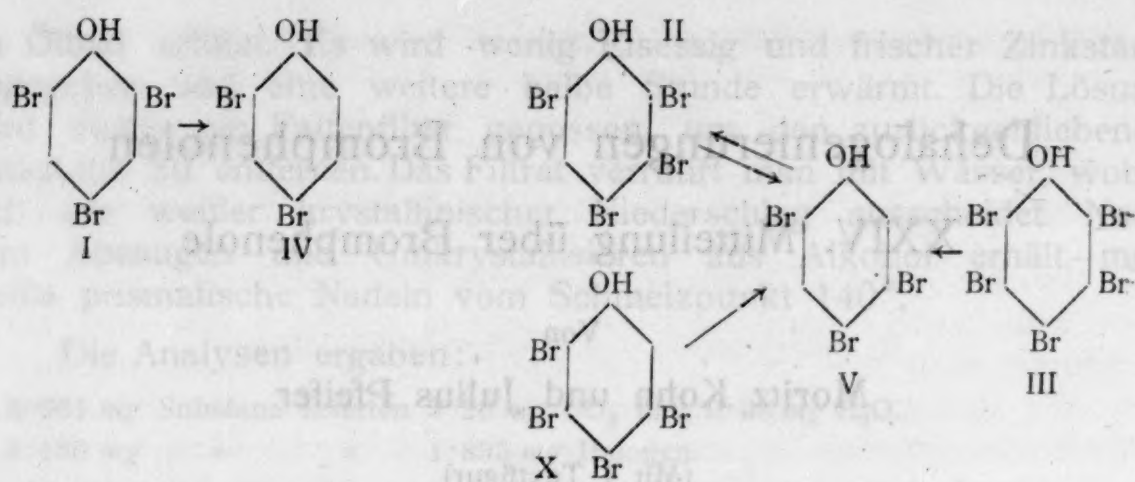
Die Dehalogenierung von Halogenphenolen durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel als Katalysator ist, wie wir bei der Durchsicht der Literatur uns zu überzeugen Gelegenheit hatten, schon vor einigen Jahren von Kelber¹ in alkalischer Lösung studiert worden. Unter den von Kelber eingehaltenen Versuchsbedingungen, bei Anwendung alkalischer Lösungen und in Gegenwart von Nickel als Katalysator, tritt aber im Gegensatz zu den Beobachtungen von M. Kohn und J. Sußmann gerade das zum Hydroxyl *p*-ständige Halogenatom bei der Reduktion zuerst aus.

Die Kelber'schen Ergebnisse lehren also, daß gerade jenes Halogenatom, welches bei der Halogenierung des Phenols zuerst eintritt — nämlich das *p*-ständige — bei der Dehalogenierung auch zuerst austritt.

Von M. Kohn und J. Sußmann ist nur der Entbromungsvorgang eines einzigen Halogensubstitutionsproduktes des Phenols, des 2-Chlor-4,6-dibromphenols, aufgeklärt worden.

Es erschien uns nunmehr erforderlich, an die systematische Untersuchung dieses Gebietes heranzutreten. In den folgenden Ausführungen werden wir zunächst über die Entbromung der Bromsubstitutionsprodukte des Phenols, und zwar des gewöhnlichen 2,4,6-Tribromphenols (I), des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II) und des Pentabromphenols (III).

¹ Berl. Ber. 54, 2255 (1924).



berichten.

Unsere Versuche haben ergeben, daß am energischsten und raschesten das Pentabromphenol (III) beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig angegriffen wird. Langsamer erfolgt bereits die Entbromung des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II) und am schwersten wird das Tribromphenol (I) angegriffen.

Je stärker demnach das Molekül mit Bromatomen beladen ist, um so leichter erfolgt die Entbromung.

Aus dem Tribromphenol (I) haben wir ein bei 243 bis 246° unter einem Druck von 740 mm siedendes, krystallinisch erstarrendes Dibromphenol erhalten. Auf Grund seiner Bildung kann letzteres entweder das 2,4- oder das 2,6-Dibromphenol sein. Die Nitrierung gestattet die Entscheidung dieser Frage.

Aus dem 2,6-Dibromphenol müßte bei der Nitrierung das 2,6-Dibrom-4-nitrophenol vom Fp. 141°, aus dem 2,4-Dibromphenol (IV) das 2,4-Dibrom-6-nitrophenol vom Fp. 118·5° entstehen.

Bei der Einwirkung von farbloser Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht jedoch aus unserem Dibromphenol ein gelbes Dibromnitrophenol vom Schmelzpunkte 118·5°, also das *o*-Nitro-*o*-brom-*p*-bromphenol.

Unser Dibromphenol ist nach diesen Darlegungen das 2,4-Dibromphenol (IV). Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit den bereits mitgeteilten Beobachtungen von M. Kohn und J. J. Sußmann beim 2-Chlor-4,6-dibromphenol. Auch im Falle des Tribromphenols ist das zum Hydroxyl orthoständige Bromatom leichter gegen Wasserstoff austauschbar als das paraständige.

Das Pentabromphenol (III) wird von Zinkstaub in einer Eisessiglösung sehr heftig angegriffen. Wie im experimentellen Teile näher gezeigt werden wird, reicht eine Einwirkungsdauer von wenigen Minuten bereits aus, um den Austritt zweier Bromatome zu bewirken.

Das so entstehende Tribromphenol wurde mit Kali und Dimethylsulfat methyliert, der Methyläther (Fp. 105°) destilliert bei 306 bis 309° (unkorr.) unzersetzt. Aus dem reinen Anisol wurde

durch Entmethylierung (durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Eisessig) das entsprechende neue Tribromphenol vom Schmelzpunkte 79° in analysenreiner Form gewonnen.

Wir werden im folgenden den Nachweis erbringen, daß das von uns entdeckte und nunmehr auch leicht zugängliche Tribromphenol das 1-Oxy-3,4,6-tribrombenzol (V) ist.

Die Entbromung des Pentabromphenols durch Zinkstaub in Eisessiglösung lehrt somit, daß zwei zueinander paraständige Bromatome aus dem Molekül des Pentabromphenols ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt worden sind. Auch beim Pentabromphenol bleibt bei unserer Arbeitsweise im Gegensatz zu den bereits zitierten Beobachtungen Kelber's über die Dehalogenierung der Halogenphenole das zum Hydroxyl paraständige Bromatom unangegriffen. Hingegen hatten die Untersuchungen von M. Kohn und seinen Mitarbeitern über die Entbromung von Halogenphenolen durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol zu dem Ergebnis geführt, daß gerade zwei zueinander metaständige Bromatome sich hier als besonders leicht gegen Wasserstoff austauschbar erweisen.

Der Nachweis, daß das bei der Zinkstaub-Eisessigreduktion aus dem Pentabromphenol hervorgehende neue Tribromphenol das 1-Oxy-3,4,6-tribrombenzol ist, ist von uns auf dem folgenden Wege geführt worden: Unser neues Tribromphenol (V), welches übrigens, wie später noch des näheren dargelegt werden wird, auch aus dem 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht, nimmt bei der Bromierung in kalter Eisessiglösung nur ein Bromatom auf unter Bildung des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II). Unser neues Tribromphenol kann demnach nur ein zum Hydroxyl ortho- oder paraständiges Wasserstoffatom enthalten, welches bei der Bromierung durch Brom substituiert werden kann. Von den beiden, aus dem Pentabromphenol unter der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ausgetretenen Bromatomen muß daher das eine ein zum Hydroxyl *m*-ständiges, das zweite ein zum Hydroxyl *o*- oder *p*-ständiges sein. Das aus unserem neuen Tribromphenol entstehende Bromierungsprodukt ist das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II). Dieser Nachweis ist nicht nur durch die vollständige Analyse und den mit den Literaturangaben übereinstimmenden Schmelzpunkt erbracht worden, sondern findet überdies seine Bestätigung darin, daß das auf dem genannten Wege gewonnene 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure reines Tribromchinon in Übereinstimmung mit den Angaben von M. Kohn und S. Sußmann¹ gibt.

Unser neues Tribromanisol geht bei der Nitrierung, auch bei Anwendung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nur in ein Mononitroderivat über,

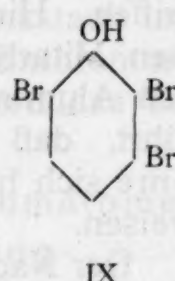
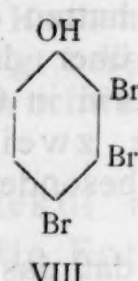
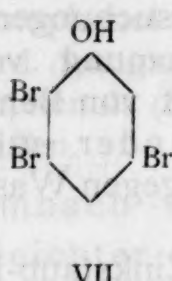
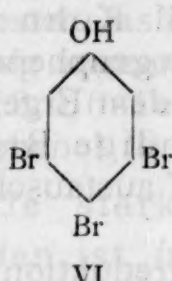
¹ Monatshefte für Chemie 46, 579 (1925).

dessen Entmethylierung durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Tribromnitrophenol vom Fp. 122° gibt.

Die Theorie läßt die Existenz der folgenden sechs isomeren Tribromphenole

1. des gewöhnlichen 2, 4, 6-Tribromphenols (I), Fp. 92°,
2. » 3, 4, 5-Tribromphenols (VI), Fp. 129°,
3. » 2, 3, 5- » (VII), Fp. 94 bis 95°,
4. » 2, 3, 4- » (VIII), Fp. 78°,
5. » 3, 4, 6- » (V),
6. » 2, 3, 6- » (IX),

voraussehen.



1. Dem 2, 4, 6-Tribromphenol (Fp. 92°) entspricht das 2, 4, 6-Tribromanisol vom Fp. 86° (nach Kohn und Fink¹), welches bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure nach den Angaben von M. Kohn und S. Straßmann² das 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-dinitroanisol (Fp. 148°) liefert.

2. Das 3, 4, 5-Tribromphenol (VI), Fp. 129°, ist von M. Kohn und G. Soltesz³ vor zwei Jahren im hiesigen Laboratorium dargestellt und genau beschrieben worden.

Sein Anisol (Fp. 91 bis 94°) gibt bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz³ das 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-dinitroanisol vom Schmelzpunkt 127°.

3. Das 2, 3, 5-Tribromphenol (VII), (Fp. 94°), ist von Bamberger und Kraus⁴ im Jahre 1906 entdeckt worden. Die genannten Chemiker hatten jedoch nur eine gerade für die Analyse ausreichende Menge ihres 2, 3, 5-Tribromphenols zur Verfügung, so daß sie auf die Darstellung von Derivaten verzichten mußten. Dies ist jedoch unterdessen durch eine, im hiesigen Laboratorium ausgeführte, bisher noch unveröffentlichte Arbeit von M. Kohn und H. Karlin geschehen. M. Kohn und H. Karlin konnten das Bamberger-Kraus'sche Tribromphenol auf einem ganz anderen

¹ Monatshefte für Chemie 44, 183 (1923).

² » » » 45, 601 (1924).

³ » » » 46, 247 (1925).

⁴ Berliner Berichte 39, 4251 (1906).

Wege wie seine Entdecker erhalten. M. Kohn und H. Karlin finden den Fp. 94 bis 95°. Das Anisol (Fp. 82°) wurde von M. Kohn und H. Karlin durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in das 2,3,5-Tribrom-4,6-dinitroanisol (Fp. 140 bis 141°) übergeführt.

Bekanntlich wird das 2,4,6-Tribromphenol (I) von überschüssigem Brom in Eisessig überhaupt nicht angegriffen, während VI und VII mit überschüssigem Brom Pentabromphenol liefern müssen. Da, wie wir im Vorangehenden bereits darzulegen Gelegenheit hatten, unser neues Tribromphenol (V) nur ein Bromatom aufnimmt unter glatter Bildung des 2,3,4,6-Tetrabromphenols (II) und überdies das Anisol unseres neuen Tribromphenols mit Salpeter-Schwefelsäure nur ein Mononitroderivat gibt, ist unser neues Tribromphenol zweifellos verschieden von I, VI und VII.

Dieser Schluß wird aber auch noch dadurch in wertvoller Weise bestätigt, daß der Schmelzpunkt unseres neuen Tribromphenols (Fp. 79°) und seines Anisols (Fp. 105°), wie aus dem Vergleich mit den Schmelzpunkten von I, VI und VII und den Schmelzpunkten der dazu gehörigen Anisole (86°, 91 bis 94°, 82°) hervorgeht, die Identität unseres neuen Tribromphenols mit I, VI und VII ebenfalls vollkommen ausschließt.¹

4. Das 2,3,4-Tribromphenol (VIII) ist ebenfalls im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden. M. Kohn und S. Straßmann² haben die vorsichtige Bromierung des *m*-Bromphenols vorgenommen und dabei die Entstehung eines neuen Tribromphenols (VIII), (Fp. 78°), beobachtet. Das dazu gehörige Anisol (Fp. 67°) gibt bei der Nitrierung ein Nitroanisol vom Schmelzpunkte 109° und die Entmethylierung des letzteren ein Tribromnitrophenol vom Schmelzpunkte 120 bis 121°.

In einer Arbeit von M. Kohn und S. Sußmann³ ist später gezeigt worden, daß das Bromierungsprodukt des *m*-Bromphenols das 2,3,4-Tribromphenol ist und das Kohn-Straßmann'sche Nitroanisol identisch mit dem von Jackson und Fiske⁴ entdeckten 2,3,4-Tribrom-6-nitroanisol ist. Aus dem Vergleich des Schmelzpunktes unseres Tribromanisols und unseres Tribromnitroanisol mit den entsprechenden Verbindungen aus den Arbeiten von M. Kohn und S. Straßmann und M. Kohn und S. Sußmann

¹ Die Tatsache, daß das gleiche Tribromphenol, sowohl bei der Zinkstaub-Eisessigreduktion des Pentabromphenols wie auch des 2,3,4,6-Tetrabromphenols entsteht, würde wohl die Identität mit VI und VII ausschließen. Wir haben aber auch den von vornherein nicht wahrscheinlichen, aber immerhin möglichen Fall im Auge behalten, daß beim Kochen des Tetrabromphenols mit Zinkstaub und Eisessig unter dem Einfluß der Bromzink-Eisessiglösung durch molekulare Umlagerung ein Bromatom in die *m*-Stellung zum Hydroxyl wandern könnte.

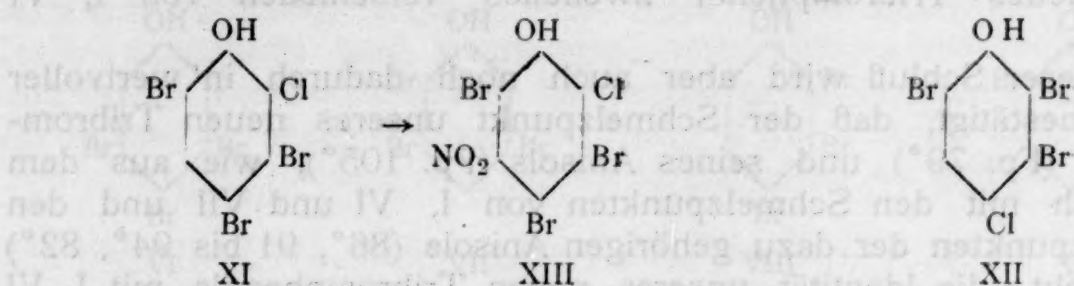
² Monatshefte für Chemie, 45, 602 und 603 (1924).

³ » » » 46, 575 (1925).

⁴ Zentralblatt, 1903 (II.), 355 und Americ. Chem. J. 30, 53 bis 82.

geht demnach mit aller Bestimmtheit die Verschiedenheit unseres Tribromphenols vom 2,3,4-Tribromphenol hervor. Es bleibt daher nur mehr zu entscheiden, ob unser Tribromphenol V oder IX ist. Zur Lösung dieser Frage haben wir die Chlorierung mit einem Mol Chlor herangezogen. Aus V müßte bei der Chlorierung das 3,4,6-Tribrom-2-chlorphenol (XI), aus IX das 2,3,6-Tribrom-4-chlorphenol (XII) entstehen.

Unser neues Tribromphenol (V) nimmt bei der Chlorierung mit einem Mol Chlor ein Chloratom auf. Das Tribromchlorphenol (XI) wurde von uns methyliert (Fp. des Anisols 82°), benzyliert (Fp. des Benzoylderivats 137°), der Methyläther nitriert (Fp. des Nitroanisols 114°). Die Entmethylierung ergibt ein Tribromchlor-nitrophenol (XIII) vom Schmelzpunkt 156°.



Das Tribrom-*p*-chlorphenol (XII) ist aber in der XV. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und A. Rosenfeld¹ bereits beschrieben worden. Es ist von den genannten Autoren durch Umlagerung des *p*-Chlor-dibromphenolbroms mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden. Das Kohn-Rosenfeld'sche 2,3,6-Tribrom-4-chlorphenol (XII) erweist sich jedoch bestimmt als verschieden von dem Chlorierungsprodukt unseres Tribromphenols (XI).

Denn das Benzoylderivat des *p*-Chlortribromphenols schmilzt nach den Angaben von Kohn und Rosenfeld bei 154° (korr.).

Unser neues Tribromphenol ist demnach das 1-Oxy-3,4,6-tribrombenzol und verdankt seine Entstehung dem Austritt zweier zu einander paraständiger Bromatome aus dem Molekül des Pentabromphenols.

Den vorangehenden Ausführungen ist zu entnehmen, daß der von uns geführte Strukturnachweis ein völlig lückenloser ist und nur ermöglicht wurde durch die Benutzung der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten.

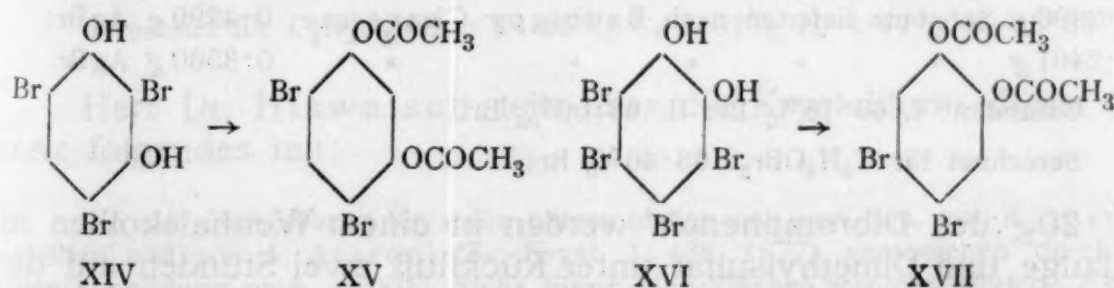
Manche Ergebnisse in den Arbeiten unserer Vorgänger, wie die Darstellung isomerer Chlorbromphenole können beim Leser bisweilen den Eindruck erwecken, daß es sich hier nur um die Erweiterung des Tatsachenmaterials und die Vervollständigung der Systematik gehandelt hat. Die Ermittlung der Stellung der Bromatome in dem von uns entdeckten Tribromphenol bietet aber

¹ Monatshefte für Chemie 46, 109 (1925).

wiederum ein Beispiel dafür, daß die in den vorangehenden Abhandlungen niedergelegten Resultate sich auch für die Lösung von Strukturfragen als unentbehrlich erwiesen haben.

Das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) wird beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wesentlich leichter angegriffen als das 2,4,6-Tribromphenol, aber doch langsamer als das Pentabromphenol. Auch verläuft die Umsetzung des Tetrabromphenols mit dem Zinkstaub-Eisessiggemisch viel ruhiger wie die gleiche Reaktion beim Pentabromphenol. Wir haben für die Entbromung des Tetrabromphenols eine Erhitzungsdauer von 15 Minuten als völlig ausreichend gefunden. Das Entbromungsprodukt zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des 3,4,6-Tribromphenols, der daraus gewonnene Methyläther den richtigen Siedepunkt und den richtigen Fp. des 3,4,6-Tribromanisols. Das Nitrierungsprodukt des so gewonnenen Methyläthers zeigt ebenfalls den im Vorangehenden bereits angegebenen Schmelzpunkt. Überdies wurde durch eine Reihe von Analysen die richtige Zusammensetzung der von der Entbromung des Tetrabromphenols herstammenden Produkte dargetan. Das 3,4,6-Tribromphenol (V) geht somit aus dem Tetrabromphenol (II) dadurch hervor, daß eines der beiden zum Hydroxyl orthoständigen Bromatome, und zwar das in der Stellung 2 befindliche, gegen Wasserstoff ersetzt wird. Man wird daher zu dem Schlusse geführt, daß bei der Entbromung des Pentabromphenols durch Zinkstaub und Eisessig entweder zuerst durch Austritt eines zum Hydroxyl metaständigen Bromatoms das 2,3,4,6-Tetrabromphenol (II) als Zwischenprodukt oder durch Austritt eines zum Hydroxyl orthoständigen Bromatoms das 2,3,4,5-Tetrabromphenol (X) als Zwischenprodukt gebildet wird. Eines der beiden Tetrabromphenole II oder X verliert ein weiteres Bromatom, indem das 3,4,6-Tribromphenol entsteht.

Wir können schließlich noch über Versuche mit dem Tribromresorcin (XIV) und dem Tetrabrombrenzkatechin (XVI) berichten.



In den zuletzt erwähnten beiden Fällen haben wir bei der Entbromung an Stelle des Eisessigs uns des Essigsäureanhydrids bedient, welches nur mit einer ganz geringen Eisessigmenge vermischt wurde. Dadurch hat sich uns die Möglichkeit gegeben, die

Entbromungsprodukte in Form der Acetylderivate zu fassen. Das Tribromresorcin verliert beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid unter Zusatz geringer Eisessigmengen glatt ein Bromatom. Das Reaktionsprodukt ist, wie die Analysen lehren, ein Diacetat eines Dibromresorcins.

Das Tetrabrombrenzkatechin gibt bei der gleichen Behandlungsart zwei Bromatome ab; man erhält ein Dibrombrenzkatechindiacetat.

Nach den bei Tri-, Tetra- und Pentabromphenol erzielten Ergebnissen sind wir genötigt, das Entbromungsprodukt des Tribromresorcins als das 4,6-Dibromresorzindiacetat (XV), das Entbromungsprodukt des Tetrabrombrenzkatechins als das 4,5-Dibrombrenzkatechindiacetat (XVII) aufzufassen.

Weitere Untersuchungen, durch welche die Richtigkeit unserer Annahme geprüft werden wird, sind bereits im Gange.

Bildung des 2,4-Dibromphenols (IV) durch Reduktion des 2,4,6-Tribromphenols (II) mit Zinkstaub und Eisessig.

Das erforderliche Tribromphenol wird folgendermaßen hergestellt:

45 g Phenol werden in einer Stöpselflasche durch Schütteln mit Wasser fein verteilt und durch Zugabe einer Lösung von 75 cm³ Brom und 200 g Bromkalium in Wasser bromiert. Man saugt das ausgeschiedene Tribromphenol ab und wäscht es mit Wasser gründlich auf dem Filter aus. Das Tribromphenol wird mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkstaub und der vierfachen Menge Eisessig unter Rückfluß 97 Minuten gekocht. Die heiße Eisessiglösung wird in viel Wasser hineinfiltrierte, das abgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand destilliert. Es geht unter einem Druck von 740 mm ein bei 243 bis 246° ziemlich unzersetzt destillierendes Öl über, welches aber bald erstarrt. Die Ausbeute an reinem 2,4-Dibromphenol betrug 60%.

I. 0.2896 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne 0.4299 g AgBr;
II. 0.2401 g „ „ „ „ 0.3560 g AgBr.

Gefunden: I. 63.18% Br; II. 63.09% Br.

Berechnet für C₆H₄OBr₂: 63.46% Br.

20 g des Dibromphenols werden in einem Weithalskolben mit Kalilauge und Dimethylsulfat unter Rückfluß zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Produkt wird mit 20%iger Kalilauge verrieben, gut nachgewaschen und nach dem Trocknen destilliert. (Siedepunkt bei 744 mm 258 bis 262° unkor.) Eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe zeigt den Schmelzpunkt 62 bis 64°.

- I. 5·018 *mg* Substanz lieferten 5·880 *mg* CO₂ und 1·07 *mg* H₂O;
 II. 4·309 *mg* » » 2·560 *mg* Halogen;
 III. 0·2951 *g* » » nach Baubigny-Chavanne 0·4159 *g* AgBr;
 IV. 0·3481 *g* » » » Zeisel 0·3026 *g* AgJ.

Gefunden: I. 31·96% C, 2·38% H; II. 59·41% Br; III. 59·97% Br;
 IV. 11·48% OCH₃.

Berechnet für C₇H₆OBr₂: 31·59% C, 2·27% H, 60·12% Br, 11·66% OCH₃.

10 *g* des reinen 2,4-Dibromphenols werden in einer Stöpsel-
 flasche mit verdünnter Lauge übergossen und unter Hinzufügen
 von Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch des
 Benzoylchlorids völlig verschwunden ist. Das Rohprodukt wird ab-
 gesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.
 Schöne weiße prismatische Fäden vom Schmelzpunkt 92°.⁴

- I. 5·041 *mg* Substanz lieferten 8·185 *mg* CO₂ und 1·05 *mg* H₂O;
 II. 4·434 *mg* » » 1·971 *mg* Halogen;
 III. 0·2945 *g* » » nach Baubigny-Chavanne 0·3095 *g* AgBr.

Gefunden: I. 44·28% C, 2·33% H; II. 44·45% Br; III. 44·73% Br.

Berechnet für C₁₃H₈O₂Br₂: 43·83% C, 2·26% H, 44·91% Br.

2,4-Dibrom-6-nitrophenol, dargestellt durch Nitrierung des 2,4-Dibromphenols.

Die Nitrierung wird hier am zweckmäßigsten durch Versetzen
 der Eisessiglösung des 2,4-Dibromphenols mit farbloser Salpeter-
 säure vorgenommen. Man gießt in Wasser, saugt das Produkt ab
 und krystallisiert aus Alkohol um. Fp. 118·5°.

- I. 5·029 *mg* Substanz lieferten 4·570 *mg* CO₂ und 0·52 *mg* H₂O;
 II. 3·820 *mg* » » 0·159 *cm*³ N bei 19° und 723 *mm*;
 III. 4·385 *mg* » » 2·380 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 24·78% C, 1·15% H; II. 4·62% N; III. 54·28% Br.

Berechnet für C₆H₃O₃NBr₂: 24·25% C, 1·01% H, 4·71% N, 53·85% Br.

Herr Dr. Hlawatsch teilt über die Krystallform dieser Sub-
 stanz folgendes mit:

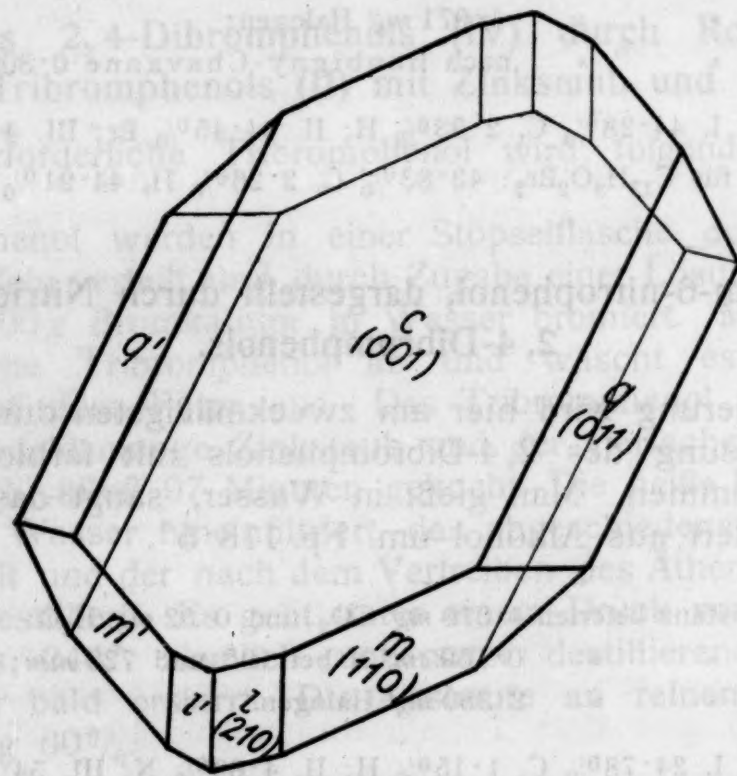
Die mir übergebenen Krystalle unterschieden sich von den, von Körner dar-
 gestellten und von A. Arzruni (Zs. Kryst. 1, 436, 1877) gemessenen durch ihre
 taflige Ausbildung nach *c* (001). Siehe Figur. Von Flächen waren vertreten: *c* (001),
q (011), *m* (110), *l* (210).

Die Messungen stimmten mit den, aus dem Achsenverhältnis Arzruni's unter
 Vertauschung der Achsen *a* und *c* berechneten Positionswinkeln ziemlich gut überein;
 da die Krystalle sehr klein waren, so sind die Differenzen um so weniger auffallend,
 als auch Arzruni's Messungen ähnliche Abweichungen vom gerechneten Werte
 ergaben.

$\mu = 180 - \beta$ berechnet sich aus meinen Messungen im Mittel zu $65^\circ 31$, nach Arzruni zu $65^\circ 23$.

Eine Neuberechnung des Achsenverhältnisses erscheint unnötig, das Arzrunische kann als richtig gelten.

Fläche	Symbol	gemessen φ	Hlawatsch ρ	berechnet Arzruni		Anzahl
				φ	ρ	
c	001	$90^\circ 01$	$90^\circ 08$	90°	90°	10
q	011	$61 \ 41 \cdot 4$	$89 \ 59$	$61 \ 44 \cdot 5$	90	15
m	110	$23 \ 40$	$48 \ 40 \cdot 9$	$23 \ 58 \cdot 6$	$48 \ 25 \cdot 8$	10
l	210	$40 \ 53$	$34 \ 43 \cdot 5$	$41 \ 39 \cdot 2$	$34 \ 34 \cdot 9$	6



2 Nitro-4, 6-Dibromphenol.

Die Krystalle sind also identisch mit den früher dargestellten.

Die optischen Eigenschaften stimmen im allgemeinen ebenfalls überein, doch scheint die Angabe Arzruni's, daß die Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene liege, falsch zu sein, der Verfasser fand sie in der Symmetrieebene liegend.

Durch c sieht man im konvergenten Lichte Ringe, die auf eine außerhalb des Gesichtsfeldes liegende, optische Achse schließen lassen, dieselbe würde im spitzen Winkel β liegen. In der Längsrichtung liegt bei den Blättchen nach c die Richtung der kleineren Lichtbrechung, dieselbe dürfte auch der spitzen Bissektrix entsprechen. Pleochroismus merklich, Schwingungen parallel der Längsrichtung blaßgelb, senkrecht dazu schwefelgelb.

Verbesserte Darstellung des Pentabromphenols (III).

In den früheren Arbeiten von M. Kohn und G. Dömötör,¹ sowie von M. Kohn und A. Zandmann² war die Verwendung von Eisenpulver als Katalysator bei der Darstellung Brom enthaltender Pentahalogenphenole an Stelle des früher für den gleichen Zweck benutzten Aluminiums empfohlen worden. Wir haben uns nun überzeugt, daß man bei der Darstellung des Pentabromphenols mittels der Eisenmethode mit weit geringeren Brommengen das Auslangen findet, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet. Dadurch wird nicht nur eine wesentliche Verbilligung, sondern auch eine beträchtliche Abkürzung der Arbeitsdauer ermöglicht. Wir haben stets in der folgenden Weise gearbeitet:

20 g reines geschmolzenes Phenol läßt man in einer geräumigen, trockenen Porzellanschale erstarren und fügt nun langsam 34 cm³ (etwas mehr als drei Mole) Brom hinzu. Um ein Verspritzen des Phenols durch die überaus stürmisch verlaufende Reaktion zu vermeiden, läßt man das Brom in kleinen Anteilen vom Rande der Schale her zufließen, die man dabei langsam dreht. Sobald die 34 cm³ hinzugegeben sind, umspült man ununterbrochen die Schale mit einer schwach leuchtenden Flamme, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern. Wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, fügt man eine Messerspitze feinsten Eisenpulvers hinzu und gießt in die noch warme Schale weitere 68 cm³ Brom in zwei Anteilen rasch hinzu. Nach dem Eintragen des ersten Anteils wird wieder etwas Eisenpulver zugegeben. Es tritt eine sehr energische Reaktion ein. Dabei muß unter gutem Abzug gearbeitet werden, um durch die starke Entwicklung von Bromwasserstoff und von Bromdämpfen nicht belästigt zu werden. Nun erhitzt man ziemlich vorsichtig durch Umspülen mit einer schwach leuchtenden Flamme, um die Hauptmenge des überschüssigen Broms nach beendeter Reaktion zu verjagen. Wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, läßt man die Schale erkalten und übergießt das Rohprodukt mit ungefähr 150 cm³ konzentrierter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser. Man erhitzt zunächst auf dem Wasserbade bis zur Loslösung des kompakten Kuchens von der Wand, verreibt in einer Reibschale zu einem möglichst feinen Brei und digeriert eine halbe Stunde lang mit der Säure auf dem siedenden Wasserbad. Die erhaltene feinpulverige Substanz wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Wasser gut ausgewaschen, um das Brom und Eisenbromid vollständig zu entfernen. Ein kleiner Teil wurde für die Schmelzpunktbestimmung aus Eisessig umkrystallisiert, nachher im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Fp. 224°.

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 212 (1926).

² » » » 47, 367 (1926).

Entbromung des Pentabromphenols (III) mit Zinkstaub und Eisessig zum 3, 4, 6-Tribromphenol (V).

Für die Entbromung bringt man in einen geräumigen Kolben 150 g rohes, gut gepulvertes Pentabromphenol, fügt 800 cm³ Eisessig und 150 g Zinkstaub hinzu und verbindet sofort mit einem Kühler. Man erwärmt vorsichtig unter fortwährendem Schütteln, um die Reaktion in Gang zu bringen. Es besteht bei allzu heftiger Umsetzung die Gefahr, daß ein Teil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert wird. Um dies zu vermeiden, muß einerseits ein großer Kolben verwendet, anderseits, wenn nötig, die Wand des Kolbens mit einem nassen Tuch gekühlt werden, worauf die Reaktion sofort gemildert wird. Man erkennt das Ende der Reaktion, die nicht länger als zehn Minuten dauert, an dem Verschwinden der in Eisessig ziemlich schwer löslichen Anteile des Pentabromphenols. Auf alle Fälle darf niemals länger als zehn Minuten, vom Beginn des Aufschäumens an gerechnet, gekocht werden. Die heiße Lösung wird sofort durch ein großes Faltenfilter in ungefähr 3 l Wasser einfließen gelassen. Der in Form von schmutzigweißen Flocken ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und in einem Weithalskolben mit überschüssiger Lauge und Dimethylsulfat zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach vollendeter Methylierung gießt man die Flüssigkeit ab, verreibt den Methyläther mit kalter verdünnter Lauge und wäscht mit Wasser gründlich aus. Um ihn von den nieder schmelzenden Verunreinigungen zu befreien, krystallisiert man einmal aus Alkohol um, saugt ab, trocknet scharf im Vakuum und destilliert bei gewöhnlichem Druck, wobei ein bei 306 bis 309° siedendes Produkt übergeht. Der so gereinigte, in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte Methyläther (20 g) wird in 100 cm³ Eisessig gelöst, 300 cm³ rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt und unter Rückfluß im Einschliffkolben zunächst zwei Stunden gekocht. Es wird dann noch zweimal mit Bromwasserstoffsäure (66% ig) und Eisessig versetzt (immer nach je einer halben Stunde mit 30 cm³ Bromwasserstoffsäure). Nach vier- bis fünfstündigem Kochen wird in Wasser gegossen, das im Laufe einiger Zeit krystallinisch erstarrte Phenol wird abgesaugt und in warme verdünnte Lauge gebracht. Man filtriert von den ungelösten Anteilen ab und säuert das Filtrat an. Das ausgefallene Tribromphenol wird wiederum abgesaugt und im Wasserdampfstrom abgeblasen. Nach dem Abpressen und Trocknen wird es zweimal aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so ein völlig reines Produkt vom Schmelzpunkt 79°. Die Analysen der so gereinigten Substanz ergaben:

- | | | | | | | | |
|---------------|----------|-----------|----------|-----------------|-----|---------|-------------------|
| I. 3·564 mg | Substanz | lieferten | 2·865 mg | CO ₂ | und | 0·38 mg | H ₂ O; |
| II. 4·938 mg | » | » | 3·960 mg | CO ₂ | » | 0·53 mg | H ₂ O; |
| III. 3·857 mg | » | » | 2·815 mg | Halogen; | | | |
| IV. 4·402 mg | » | » | 3·194 mg | » | » | » | ; |

V. 0·2385 g Substanz lieferten nach Baubigny-Chavanne 0·4046 g AgBr;
 VI. 0·2869 g „ „ „ „ 0·4860 g AgBr.

Gefunden: I. 21·92% C, 1·19% H; II. 21·87% C, 1·20% H;
 III. 72·98% Br; IV. 72·55% Br; V. 72·20% Br; VI. 72·09% Br.

Berechnet für $C_6H_3OBr_3$: 21·76% C, 0·91% H, 72·46% Br.

Unter dem Mikroskop erblickt man deutlich prismatische Nadeln.

Benzoylderivat des 3, 4, 6-Tribromphenols.

10 g des 3, 4, 6-Tribromphenols werden im Weithalskolben mit 10 g Benzoylchlorid und 100 cm³ verdünnter Natronlauge versetzt, zwei Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet. Die reinweiße, schön krystallisierte Substanz erhält man durch Umlösen aus siedendem Alkohol in wolligen Nadeln. Schmelzpunkt 99°.

3·166 mg Substanz lieferten 4·091 mg CO₂ und 0·502 mg H₂O.

Gefunden: 35·24% C, 1·77% H.

Berechnet für $C_{13}H_7O_2Br_3$: 35·88% C, 1·62% H.

3, 4, 6-Tribromanisol.

(1-Methoxy-3, 4, 6-tribrombenzol.)

25 g 3, 4, 6-Tribromphenol werden mit überschüssigem Dimethylsulfat und 10% iger Kalilauge versetzt, sodann zwei Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der ausgeschiedene feste Methyläther wird mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit heißem Wasser gut gewaschen, aus 96% igem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Absaugen erhält man weiße Nadeln, die bei 105° schmelzen. Die Substanz destilliert unzersetzt bei 306 bis 309° und 775 mm Druck (unkorr.).

I. 4·690 mg Substanz lieferten 4·195 mg CO₂ und 0·67 mg H₂O;

II. 0·1617 g „ „ nach Zeisel 0·1071 g AgJ;

III. 4·457 mg „ „ 3·104 mg Halogen;

IV. 0·4264 g „ „ nach Baubigny-Chavanne 0·6935 g AgBr;

V. 0·3972 g „ „ „ „ 0·6469 g AgBr.

Gefunden: I. 24·39% C, 1·59% H; II. 8·75% OCH₃; III. 69·64% Br;
 IV. 69·22% Br; V. 69·31% Br.

Berechnet für $C_7H_5OBr_3$: 24·36% C, 1·46% H, 8·99% OCH₃, 69·54% Br.

3, 4, 6-Tribrom-2-nitroanisol.

(1-Methoxy-2-nitro-3, 4, 6-tribrombenzol.)

7 g reinen 3, 4, 6-Tribromanisols werden fein gepulvert und in ein Gemisch von 70 g rauchender Salpetersäure und 60 g konzen-

trierter Schwefelsäure vorsichtig eingetragen. Beim Ausgießen des Nitrierungsgemisches auf Eis wird das Öl fest. Das Nitrierungsprodukt wird abgesaugt und mit zirka dreiprozentiger Kalilauge wiederholt erwärmt, um die alkalilöslichen Teile zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne gelbliche, prismatische Nadeln, die vakuumtrocken bei 70° schmelzen.

- I. 3·495 mg Substanz lieferten 2·830 mg CO₂ und 0·36 mg H₂O;
 II. 3·247 mg » » 0·109 cm³ N bei 18° und 737 mm Druck;
 III. 3·979 mg » » 2·446 mg Halogen.

Gefunden: I. 22·08% C, 1·15% H; II. 3·81% N; III. 61·46% Br.

Berechnet für C₇H₄O₃NBr₃: 21·56% C, 1·03% H, 3·59% N, 61·52% Br.

Der gleiche Nitrokörper wird übrigens auch erhalten, wenn man zur Nitrierung rauchende Salpetersäure allein verwendet.

3, 4, 6-Tribrom-2-nitrophenol.

(1-Oxy-2-nitro-3, 4, 6-tribrombenzol.)

3, 4, 6-Tribrom-2-nitroanisol wird in Eisessig gelöst und unter Rückfluß nach Hinzufügen von rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschliffkolben so lange erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von 20%iger Lauge eine Fällung des roten Kaliumsalzes des Nitrophenols gibt, das sich in heißem Wasser völlig klar lösen muß. Man gießt den Kolbeninhalt in Wasser, versetzt mit Lauge in ganz geringem Überschuß, erwärmt, filtriert und fällt mit verdünnter Schwefelsäure das Tribromnitrophenol aus dem Filtrate aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das reine Präparat vom Schmelzpunkt 122°. Die Analysen der reinen Substanzen ergaben:

- I. 3·771 mg Substanz lieferten 2·690 mg CO₂ und 0·19 mg H₂O;
 II. 4·310 mg » » 0·141 cm³ N bei 17° und 737 mm Druck;
 III. 3·954 mg » » 2·538 mg Halogen.

Gefunden: I. 19·45% C, 0·56% H; II. 3·73% N; III. 64·19% Br.

Berechnet für C₆H₂O₃Br₃N: 19·16% C, 0·53% H, 3·72% N, 63·82% Br.

Unter dem Mikroskop sieht man deutlich kurze Prismen.

Entstehung des 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenols (II) bei der Bromierung des 3, 4, 6-Tribromphenols (V).

5 g des aus Pentabromphenol durch Zinkstaub und Eisessig gewonnenen 3, 4, 6-Tribromphenols werden in 20 g Eisessig gelöst. Hierzu wird eine Lösung von einem Mol Brom in der vierfachen Menge Eisessig unter Kühlung gegeben. Man läßt das Gemisch, in

dem sich das Bromierungsprodukt zum Teil ausgeschieden hat, einige Stunden stehen, gießt dann in Wasser, saugt ab, wäscht das Rohprodukt gut mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält so eine weiße, analysenreine Substanz, die vakuumtrocken bei 114° schmilzt.

- I. 4.346 mg Substanz lieferten 2.825 mg CO_2 und $0.22 \text{ mg H}_2\text{O}$;
 II. 3.853 mg „ „ „ 2.990 mg Halogen;
 III. 0.3901 g „ „ „ nach Baubigny-Chavanne 0.7135 g AgBr .

Gefunden: I. 17.73% C, 0.56% H; II. 77.61% Br; III. 77.84% Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{OBr}_4$: 17.57% C, 0.49% H, 78.04% Br.

Orton, Coates, Burdett¹ finden den Fp. 115° .

Zincke² findet den Fp. 112 bis 113° .

(Körner³ gibt den Fp. 120° an.)

Tribromchinon.

10 g des durch Bromierung des 3,4,6-Tribromphenols erhaltenen 2,3,4,6-Tetrabromphenols werden in 40 cm^3 rauchender Salpetersäure vorsichtig gelöst, abgekühlt und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, zur Reinigung gut mit Wasser ausgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen, die bei 150° schmelzen.

- I. 3.822 mg Substanz lieferten 2.965 mg CO_2 und $0.16 \text{ mg H}_2\text{O}$;
 II. 3.970 mg „ „ „ 2.746 mg Halogen.

Gefunden: I. 21.16% C, 0.46% H; II. 69.17% Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{HO}_2\text{Br}_3$: 20.89% C, 0.29% H, 69.56% Br.

Sarauw⁴ gibt für sein durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid erhaltenes Tribromchinon den Schmelzpunkt 147° an.

3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenol (XI).

(1-Oxy-3, 4, 6-tribrom-2-chlorbenzol.)

In einer Saugflasche von einem halben Liter Inhalt wird eine Eisessiglösung von 20 g reinem 3,4,6-Tribromphenol unter guter Kühlung durch langsames Einleiten von einem Mol mit CO_2 verdünnten Chlorgases chloriert. Der Inhalt des Chlorierungsgefäßes wird dann in Wasser gegossen, das Rohprodukt abgesaugt, gut

¹ Soc. 91, 51.

² Ann. 363, 261 bis 263.

³ Ann. 137, 209.

⁴ Ann. 209, 116.

nachgewaschen und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält filzige lange Nadeln, die bei 101° schmelzen.

I. 3.900 mg Substanz lieferten 2.770 mg CO_2 und 0.26 mg H_2O ;

II. 3.904 mg > > 2.959 mg Halogen.

Gefunden: I. 19.37% C, 0.74% H; II. 75.79% Halogen.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{OClBr}_3$: 19.72% C, 0.55% H, 75.36% Halogen.

3, 4, 6-Tribrom-2-chloranisol.

(1-Methoxy-2-chlor-3, 4, 6-tribrombenzol.)

20 g des 3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenols werden in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert. Das Anisol wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wodurch lange, dünne prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 82° erhalten werden.

I. 3.835 mg Substanz lieferten 3.105 mg CO_2 und 0.457 mg H_2O ;

II. 0.3796 g > > nach Zeisel 0.2308 g Ag J.

Gefunden: I. 22.08% C, 1.67% H; II. 8.03% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{OClBr}_3$: 22.15% C, 1.68% H, 8.18% OCH_3 .

Benzoylderivat des 3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenols.

10 g des 3, 4, 6-Tribrom-2-chlorphenols werden mit 10 g Benzoylchlorid in einer Stöpselflasche übergossen und nach Zusatz überschüssiger zehnprozentiger Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Man kühlt ab und gießt die alkalische Lösung ab. Der Rückstand wird mit ganz verdünnter Kalilauge verrieben, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen, die bei 142° schmelzen.

3.337 mg Substanz lieferten 4.045 mg CO_2 und 0.47 mg H_2O .

Gefunden: 33.06% C, 1.57% H.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_3\text{Cl}$: 33.24% C, 1.29% H.

3, 4, 6-Tribrom-2-chlor-5-nitroanisol.

(1-Methoxy-2-chlor-3, 4, 6-tribrom-5-nitrobenzol.)

Je 5 g des 3, 4, 6-Tribrom-2-chloranisols werden in 30 cm^3 stärkster rauchender Salpetersäure in der Kälte gelöst und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit dreiprozentiger Kalilauge wiederholt erwärmt, um die alkalilöslichen Teile zu entfernen, neuerlich abgesaugt und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Die vakuumtrockene Substanz schmilzt bei 114° . Unter dem Mikroskop sieht man lange wollige Nadeln.

- I. 3·679 mg Substanz lieferten 2·675 mg CO₂ und 0·27 mg H₂O;
 II. 2·876 mg » » 0·092 cm³ N bei 17° und 736 mm Druck;
 III. 0·2006 g » » nach Zeisel 0·1059 g AgJ.

Gefunden: I. 19·73% C, 0·82% H; II. 3·40% N; III. 6·97% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₃NClBr₃: 19·18% C, 0·68% H, 3·18% N, 7·04% OCH₃.

3, 4, 6-Tribrom-2-chlor-5-nitrophenol (XIII).

Das 3, 4, 6-Tribrom-2-chlor-5-nitroanisol wird in üblicher Weise durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig entmethyliert. Das Phenol, welches aus wässerigem Weingeist oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden kann, zeigt den Fp. 156°.

2·447 mg Substanz lieferten 0·0833 cm³ N bei 20° und 729 mm Druck.

Gefunden: 3·80% N.

Berechnet für C₆H₃O₃NClBr₃: 3·42% N.

Blätterige Krystalle.

Entstehung des 3, 4, 6-Tribromphenols (V) durch Entbromung des 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenols (II) mit Zinkstaub und Eisessig.

Das zu diesem Versuche verwendete Tetrabromphenol wurde nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Sußmann¹ bereitet. Um die Bildung des Ketobromids (des Tribromphenolbroms) zu vervollständigen, wurden die Flaschen zwei Tage lang stehen gelassen. Zur Entbromung wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiertes Tetrabromphenol (100 g) mit Zinkstaub (80 g) und Eisessig (200 g) fünfzehn Minuten gekocht, durch ein Faltenfilter in Wasser gegossen, abfiltriert und das Produkt aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Fp. 79°. Ausbeute 70%.

- I. 5·215 mg Substanz lieferten 4·095 mg CO₂ und 0·55 mg H₂O;
 II. 0·2694 g » » nach Baubigny-Chavanne 0·4564 g AgBr.

Gefunden: I. 21·42% C, 0·63% H; II. 72·09% Br.

Berechnet für C₆H₃OBr₃: 21·76% C, 0·91% H, 72·46% Br.

20 g rohes, nach obiger Vorschrift gewonnenes 3, 4, 6-Tribromphenol wird in üblicher Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert, das erhaltene 3, 4, 6-Tribromanisol aus Alkohol umkrystallisiert und destilliert. Kp. bei 745 mm 304 bis 305°, Fp. 107 bis 109°.

- I. 0·2109 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1391 g AgJ;
 II. 0·1917 g » » Baubigny und Chavanne 0·3137 g AgBr.

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 557 ff. (1925).

Gefunden: I. 8.71% OCH_3 ; II. 69.63% Br.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$: I. 8.99% OCH_3 ; II. 69.54% Br.

3, 4, 6-Tribrom-2-nitroanisol.

(1-Methoxy-3, 4, 6-tribrom-2-nitrobenzol.)

5 g des feingepulverten Methyläthers werden portionenweise in ein Gemisch von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g rauchender Salpetersäure eingetragen. Es scheidet sich ein Öl aus, das beim Ausgießen auf Eis erstarrt. Der abgesaugte Niederschlag wird durch Digerieren mit dreiprozentiger Kalilauge von den alkalilöslichen Verunreinigungen befreit. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbliche Nadeln, die bei 71° schmelzen.

I. 5.029 mg Substanz gaben 4.000 mg CO_2 und 0.55 mg H_2O ;

II. 4.067 mg " " 0.124 cm³ N bei 19° und 723 mm Druck.

Gefunden: I. 21.70% C, 1.22% H; II. 3.39% N.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{Br}_3$: 21.56% C, 1.03% H, 3.59% N.

4, 6-Dibromresorzindiacetat (XV), dargestellt durch reduzierende Acetylierung des Tribromresorzins (XIV).

Zu diesem Zwecke wird das Tribromresorzin nach Benedikt¹ dargestellt, 20 g trockenes Tribromresorzin werden mit der fünffachen Gewichtsmenge frisch destillierten Essigsäureanhydrids unter Zusatz von 20 g Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure unter Rückfluß im Ölbad bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit meist dunkelgelb. Man fügt nun noch etwas Zinkstaub und Eisessig hinzu und erhält so lange auf Siedetemperatur, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Nach dreiviertelstündigem Kochen wird dann heiß in viel Wasser filtriert. Das ausgefallene Rohprodukt wird mit Wasser gut gewaschen und nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert. Fp. 94°. Weiße körnige Krystalle.

I. 3.992 mg Substanz lieferten 5.040 mg CO_2 und 0.86 mg H_2O ;

II. 3.950 mg " " 1.764 mg Halogen;

III. 0.3612 g " " nach Baubigny-Chavanne 0.3836 g AgBr.

Gefunden: I. 34.43% C, 2.41% H; II. 44.66% Hal.; III. 45.19% Br.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$: 34.10% C, 2.29% H, 45.42% Br.

Darstellung des 4, 5-Dibrombrenzkatechindiacetats (XVII) durch reduzierende Acetylierung des Tetrabrombrenzkatechins (XVI).

20 g Tetrabrombrenzkatechin werden mit 100 g Essigsäureanhydrid und 20 g Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure in

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 227 (1883).

in einem Weithalskolben im Ölbad unter Rückfluß eine Stunde lang gekocht. Sollte die Lösung braun werden, so wird noch ein wenig Zinkstaub hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion wird heiß in viel Wasser hineinfiltrierte und das Produkt nach dem Erstarren gut mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, körnige Krystalle, die bei 173° schmelzen.

- I. 4.788 mg Substanz lieferten 5.994 mg CO_2 und 0.998 mg H_2O ;
 II. 3.708 mg " " 4.651 mg " " 0.793 mg "
 III. 4.124 mg " " 5.150 mg " " 0.86 mg H_2O ;
 IV. 4.134 mg " " 1.879 mg Halogen.

Gefunden: I. 34.16% C, 2.33% H; II. 34.13% C, 2.39% H;
 III. 34.07% C, 2.33% H; IV. 45.45% Br.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$: 34.10% C, 2.29% H, 45.42% Br.

Halogenierungen von Chlorphenolen

XXV. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Julius Pfeifer

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1927)

M. Kohn und G. Dömötör¹ haben in einer, im hiesigen Laboratorium ausgeführten, schon vor Jahresfrist veröffentlichten Arbeit über verschiedene neue, vom *p*-Chlorphenol, dem *o*-Chlorphenol, dem 2,4-Dichlorphenol und dem 2,6-Dichlorphenol sich herleitende neue Halogenphenole und deren Reaktionen Mitteilung gemacht.

Unsere Untersuchungen knüpfen an die von M. Kohn und G. Dömötör ausgeführte Arbeit an. Wir haben uns zunächst mit dem 2,3,4,6-Tetrachlorphenol beschäftigt. Das für unsere Versuche erforderliche Tetrachlorphenol haben wir uns durch Chlorieren des gewöhnlichen Trichlorphenols nach der Vorschrift von Barral und Grosfillex² in Gegenwart von Jod als Katalysator bereitet.

Wenn man das Tetrachlorphenol mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisen behandelt, so entsteht das 2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromphenol (1-Oxy-2,3,4,6-tetrachlor-5-brombenzol).

M. Kohn und A. Zandmann³ haben die gleiche Substanz einige Monate später als wir, allerdings auf einem umständlicheren Wege, im hiesigen Laboratorium dargestellt.

Das von uns erhaltene Tetrachlor-*m*-bromphenol zeigt denselben Schmelzpunkt wie die von M. Kohn und A. Zandmann dargestellte Substanz.

Das Tetrachlorphenol wurde mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und so das bereits von Biltz und Giese⁴ beschriebene Anisol dargestellt.

Da im hiesigen Laboratorium in mehreren Arbeiten festgestellt worden ist, daß sämtliche Brom- und Chlorbromanisole unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar sind, war es von vorneherein sicher, daß auch das Tetrachloranisol sich unter Atmosphärendruck werde vollkommen unzersetzt destillieren lassen müssen. Das ist, wie wir uns überzeugt haben, tatsächlich der Fall und kann

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 208 (1926).

² Beilstein, VI. Bd., 4. Auflage: Barral und Grosfillex, Bl. [3], 27, 1175, 1176.

³ Monatshefte für Chemie, 47, 372 (1926).

⁴ Berichte, 37, 4015.

von uns als ein geeignetes, rasch durchführbares Verfahren zur Gewinnung des reinen 2, 3, 4, 6-Tetrachloranisols empfohlen werden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Tetrachloranisol zum Tetrachlor-5-nitroanisol nitriert, welches letzteres bei der Entmethylierung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig das 1-Oxy-2, 3, 4, 6-tetrachlor-5-nitrobenzol ergibt.

Eine Reihe von Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren zur Ausführung gelangt sind, hatten die Umsetzungen des symmetrischen Dibromphenols behandelt. Es war daher wünschenswert, daß auch das 3, 5-Dichlorphenol genauer charakterisiert werde. Die Entdeckung des 3, 5-Dichlorphenols verdanken wir J. Blanksma.¹ Blanksma hat das 3, 5-Dichlorphenol durch die Diazotierung des symmetrischen Dichloranilins erhalten. Später haben dem symmetrischen Dichlorphenol Willstätter und Schudl² eine eingehende Untersuchung gewidmet.

Willstätter und Schudl haben das Verfahren zur Darstellung des 3, 5-Dichloranilins in präparativer Hinsicht gründlich durchgearbeitet und wesentlich verbessert.

Wir haben nach der Willstätter-Schudl'schen Vorschrift gearbeitet und ihre Angaben bestätigt gefunden, wiewohl wir nicht verschweigen dürfen, daß die Ausbeuten bei der Verarbeitung der Diazoniumverbindungen viel zu wünschen übrig ließen. Hinzufügen möchten wir noch, daß das 3, 5-Dichlorphenol auch unter atmosphärischem Druck ziemlich unzersetzt destilliert.

Daß das 3, 5-Dibromphenol unter Atmosphärendruck unzersetzt destilliert, haben bereits M. Kohn und A. Fink³ vor einigen Jahren beobachtet. Ebenso ist von M. Kohn und A. Zandmann⁴ vor kurzer Zeit mitgeteilt worden, daß das *m*-Chlor-*m*-bromphenol unter atmosphärischem Druck ebenfalls unzersetzt destilliert.

Es war demnach von vornherein sicher, daß auch das 3, 5-Dichlorphenol unzersetzt destillieren werde. Der Siedepunkt des 3, 5-Dichlorphenols ist, wie wir ermittelt haben, 234 bis 240°. Drei Atome Brom nimmt das symmetrische Dichlorphenol in Eisessiglösung leicht auf. Es entsteht das bereits von Blanksma⁵ erhaltene 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromphenol vom Schmelzpunkt 189° und richtiger Zusammensetzung. Blanksma hatte den Schmelzpunkt seinerzeit mit 183° (vermutlich unkorrekt) gefunden. Durch Einwirkung von warmer, rauchender Salpetersäure wird das 3, 5-Dichlortribromphenol angegriffen. Das Oxydationsprodukt ist das 3, 5-Dichlor-2, 6-dibromchinon. Das gleiche Chinon hatten M. Kohn und G. Dömötör⁶

¹ Blanksma, Zentralblatt 1908, I. Bd., 724.

² Berl. Ber., 51, 782 (1918).

³ Monatshefte für Chemie, 44, 183 (1923).

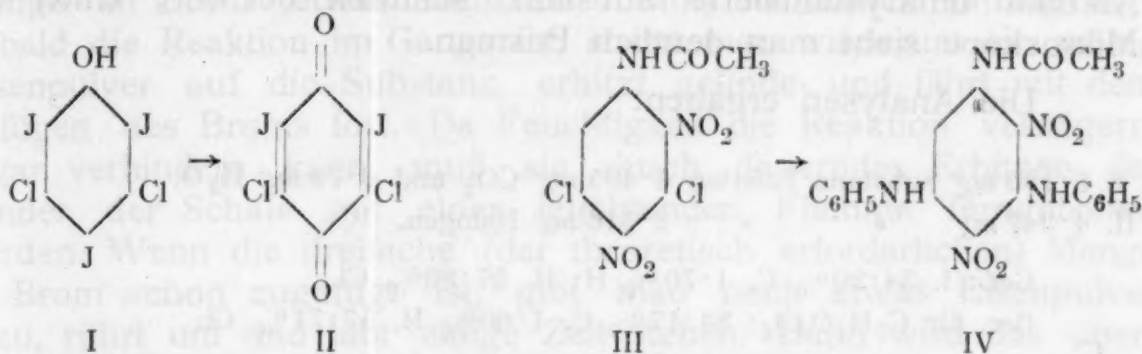
⁴ „ „ „ 47, 268 (1926).

⁵ Blanksma, Zentralblatt, 1908, I, 724.

⁶ Monatshefte für Chemie, 47, 208 (1926).

im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des 2,4,6-Trichlor-3,5-dibromphenols mit rauchender Salpetersäure dargestellt.

Das symmetrische Dichlorphenol nimmt in alkalischer Lösung leicht drei Atome Jod auf; es entsteht das 3,5-Dichlor-2,4,6-trijodphenol (I). Unser Trijoddichlorphenol wird durch rauchende Salpetersäure in das 2,6-Dijod-3,5-dichlorchinon (II) verwandelt. Da die Darstellung des symmetrischen Dichlorphenols über das 3,5-Dichloranilin führt, hat sich uns die Gelegenheit geboten, ein Nitroderivat des 3,5-Dichloracetanilids darzustellen. 3,5-Dichloracetanilid wird durch Nitrierung mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in ein Dinitroderivat übergeführt.



Wir haben in diesem Dinitroderivat die Stellung der beiden Nitrogruppen noch nicht besonders ermittelt. Es gehörte dies übrigens auch nicht direkt zum Gegenstande unserer Arbeit. Aber man wird mit größter Wahrscheinlichkeit und nach allen Analogien in dem 3,5-Dichlordinitroacetanilid (III) die Nitrogruppen in den Stellungen 2 und 4 annehmen müssen. Denn die Nitrierung der acetylierten Aniline hat gelehrt, daß stets die beiden Nitrogruppen die 2- und 4-Stellung zur Acetylamidogruppe aufsuchen. Es wäre gewiß schwer einzusehen, warum gerade hier die Para-Stellung zur Acetylamidogruppe unbesetzt geblieben sein sollte, zumal sie ja im vorliegenden Falle durch die Nachbarschaft der beiden Cl-Atome für den Eintritt einer Nitrogruppe besonders prädisponiert erscheinen muß.

Das Dichlordinitroacetanilid (III) wird beim Erwärmen mit Anilin ungemein leicht angegriffen. Man erhält nach der Beseitigung des überschüssigen Anilins eine prächtig rote, völlig halogenfreie Substanz der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5N_5$.

Es liegt somit das 1-Azetylamido-2,4-dinitro-3,5-dianilidobenzol vor (IV).

Darstellung des 2,3,4,6-Tetrachlorphenols.

Man bringt in eine 250 cm³ fassende Absaugflasche 100 g reines käufliches Trichlorphenol, welches man mit 2.5 g Jod gut vermischt hat, und leitet solange bei 70° Chlorgas ein, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist. Die beste Ausbeute an reinem Tetrachlorphenol erhält man bei Einhaltung der folgenden Bedingungen: Man bringt die Flasche, welche das zu chlorierende Trichlorphenol enthält, in ein Glyzerinbad und läßt die äußere Badtemperatur nie über 40° C. steigen. Nun beginnt man mit dem Einleiten von Chlor, welches aber zweckmäßig mit Luft oder Kohlensäure verdünnt ist. Sofort steigt die Temperatur. Das Glyzerinbad

darf deshalb bloß mit einer Mikroflamme weiter erwärmt werden. Sollten sich die Wände durch die Reaktionswärme zu stark erhitzen, so kühlt man mit einem nassen Tuche ab. Nach beendeter Chlorierung, welche man durch die erfolgte Gewichtszunahme feststellt, — meist ist dazu das Einleiten von 4 Chlormolen erforderlich — wird das Produkt aus wenig konzentrierter Essigsäure umkrystallisiert. Fast weiße Krystalle vom Fp. 67 bis 69°.

2, 3, 4,6-Tetrachloranisol.

10 g reines Tetrachlorphenol wird in der üblichen Weise methyliert. Der Methyläther siedet bei 744 mm Druck von 266 bis 270° (unkorr.). Das Destillat erstarrt sofort in der Vorlage. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 60°. Unter dem Mikroskope sieht man deutlich Prismen.

Die Analysen ergaben:

I. 5·180 mg Substanz lieferten 6·495 mg CO₂ und 0·79 mg H₂O.

II. 4·347 mg » » 2·516 mg Halogen.

Gef.: I. 34·20% C, 1·70% H; II. 57·89% Cl.

Ber. für C₇H₄OCl₄: 34·17% C, 1·60% H, 57·71% Cl.

Biltz und Giese¹ geben den Fp. des Tetrachloranisols mit 64 bis 65° an.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-nitroanisol.

(1-Methoxy-2, 3, 4, 6-tetrachlor-5-nitrobenzol).

Man trägt 8 g des gepulverten Tetrachloranisols in 60 g rauchende Salpetersäure ein, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Man gießt in kaltes Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Nadeln, die bei 58° schmelzen.

I. 5·171 mg Substanz lieferten 5·550 mg CO₂ und 0·55 mg H₂O.

II. 3·998 mg » » 0·154 cm N bei 19° und 723 mm.

III. 4·040 mg » » 1·956 mg Halogen.

Gef.: I. 29·28% C, 1·18% H; II. 4·28% N; III. 48·42% Cl.

Ber. für C₇H₃O₃NCl₄: 28·88% C, 1·03% H, 4·81% N, 48·76% Cl.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-nitrophenol.

5 g des 2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-nitroanisols werden durch Erhitzen im Einschliffkolben mit 25 cm³ Eisessig und 18 cm³ rauchender Bromwasserstoffsäure entmethyliert. Das Nitrophenol wurde nach dem Trocknen im Vakuum aus Benzol umkrystallisiert. Es bildet kurze prismatische Nadeln, die bei 122° schmelzen.

¹ Berl. Ber., 37, 4013.

Die Analysen ergaben:

- I. 4.044 mg Substanz lieferten 0.180 cm³ N bei 19° und 723 mm.
II. 4.144 mg 2.137 mg Halogen.

Gef.: I. 4.95% N; II. 51.57% Cl.

Ber. für C₆HO₃NCl₄: 5.06% N; 51.24% Cl.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromphenol.

20 g völlig trockenen Tetrachlorphenols werden in einer Porzellanschale, deren Ränder etwas angewärmt werden, mit einer Messerspitze Eisenpulver innig vermischt und dann die erforderliche Menge an Brom (etwas mehr als 1 Mol) allmählich hinzugefügt. Sobald die Reaktion im Gange ist, streut man wiederum ein wenig Eisenpulver auf die Substanz, erhitzt gelinde und fährt mit dem Zufügen des Broms fort. Da Feuchtigkeit die Reaktion verzögern, sogar verhindern kann, muß sie durch dauerndes Erhitzen der Ränder der Schale mit einer leuchtenden Flamme ferngehalten werden. Wenn die dreifache (der theoretisch erforderlichen) Menge an Brom schon zugefügt ist, gibt man noch etwas Eisenpulver dazu, rührt um und läßt einige Zeit stehen. Dann wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbad verdampft, die harte Masse eine halbe Stunde mit Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbade erhitzt, mit der Säure verrieben, abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, später mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Fp. 197°.

4.926 mg Substanz lieferten 4.175 mg CO₂ und 0.25 mg H₂O.

Gef.: 23.11% C, 0.56% H.

Berechnet für C₆HOCl₄Br; 23.17% C, 0.32% H.

M. Kohn und A. Zandmann¹ geben für ihr durch Chlorieren des *m*-Chlor-*m*-bromphenols darstellbares Tetrachlor-*m*-bromphenol den Fp. 195° an.

Herr Dr. Hlawatsch hatte die Liebenswürdigkeit, über die Krystallform folgendes mitzuteilen:

Das mir übergebene graue Pulver wurde aus Benzol umkrystallisiert und dadurch gut ausgebildete, breit-nadelförmige, farblose bis hellbräunliche Krystalle von der Dichte 2.287 erhalten.

Durch die breiteste Fläche, welche als (100) aufgefaßt wurde, sieht man im konvergenten Lichte das Bild einer spitzen, positiven Bissektrix, die Achsenebene liegt in der Längsrichtung, in welcher also α' liegt: 2 E mittels Bertrand'scher Linse gemessen, beträgt etwa 88.5°. Die Längsrichtung entspricht der Symmetrieachse. Die Doppelbrechung ist hoch, scheint aber geringer zu sein, als bei anderen Gliedern der Reihe.

Die Messungen ergaben, in Übereinstimmung mit der optischen Untersuchung, die Zugehörigkeit zur monoklin-prismatischen Klasse, eine große Verwandtschaft zeigt sich dabei mit dem 2.6.Cl-tribromphenol, weshalb auch die gleiche Aufstellung gewählt wurde.

¹ A. a. O.

Ausgebildet waren die Flächen (nach der Größe geordnet: c (001), e (201), a (100), i (201) (je 10 beobachtet), m (110 und p (111) annähernd im Gleichgewichte, bald die eine, bald die andere vorwiegend, erstere 10, letztere 9 mal beobachtet π (335) (6 mal) und o (111) (3 mal), q (011) 1 mal beobachtet an fünf Krystallen).

Aus den Messungen, die am Goldschmidt'schen Goniometer ausgeführt wurden und später ausführlicher publiziert werden sollen, ergibt sich das Achsenverhältnis

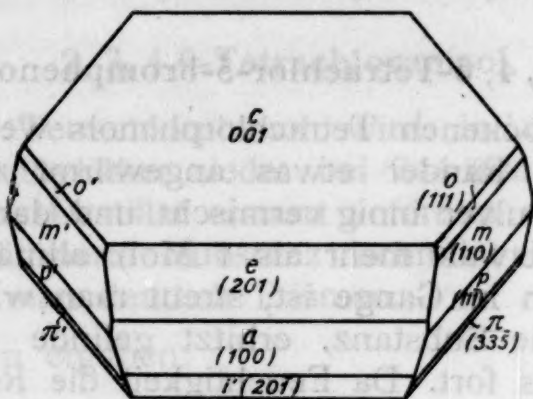


Fig. 1.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-Bromphenol.

$a:b:c = 2.3615:1:3.09882$, $\beta = 180 - \mu = 108^\circ 57' 09''$. Topische Parameter $\chi:\psi:\omega = 6.3709:2.6978:8.3598$. Das Molekularvolumen ist bei Annahme des Molekulargewichtes 310.79 gleich 135.894. Die Dichte wurde mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung an ausgesuchten reinen Krystallen bestimmt. Fig. 1 gibt ein idealisiertes Bild der Krystalle, die aber nach der b -Achse noch etwas mehr verlängert zu denken sind.

Das Achsenverhältnis bei 2.6 Cl-Tribromphenol ist $2.50853:1:3.16851$, $\beta = 109^\circ 43' 43''$, $\chi = 6.7149$, $\psi = 2.6768$, $\omega = 8.4814$, $D = 2.786$.

Darstellung des 2, 6-Dichlor-4-nitroanilins durch Chlorierung von p -Nitranilin.

Eine Lösung von 100 g Paranitranilin in 300 g Eisessig und 600 g konzentrierter Salzsäure bringt man in eine 1½ l Saugflasche, von deren seitlichem Ansatz ein Rohr zum Abzug führt. Man entwickelt nach Gräbe aus 169 g Kaliumpermanganat und 987 cm³ Salzsäure (D 1.19) einen Chlorstrom (3.75 Mole), der vorteilhaft mit CO₂ verdünnt wird und leitet ihn in langsamem Tempo in die auf 0° abgekühlte Nitranilinlösung ein. Verbindungsstücke und Stopfen sind aus Kautschuk und werden sorgfältig mit Vaseline bestrichen, um sie vor der Einwirkung des Chlorgases zu schützen. Die Apparatur soll ganz trocken und mit Kollodium abgedichtet werden, damit keine Chlorverluste entstehen. Das Reaktionsgefäß wird während der Chlorierung geschüttelt und gut mit einer Kältemischung auf 0° gehalten. Nachdem die ganze Salzsäure zum Permanganat zugetropft ist, erhitzt man den Chlorgasentwicklungsapparat, bis das ganze Chlor entwichen ist, was an der verschwindenden Grünfärbung zuerkennen ist, und leitet später noch einige Zeit CO₂ durch den Apparat. Nun schüttet man den Inhalt des Chlorierungsgefäßes, in welchem bereits ein gelber Körper ausgefallen ist, in viel Wasser, saugt ab, wäscht gut und trocknet den Niederschlag bei Wasserbadtemperatur sehr vorsichtig in einer geräumigen Porzellanschale. Ein aus verdünntem Eisessig umkrystallisiertes Produkt zeigt den richtigen Schmelzpunkt des Dichlornitranilins (187°).

Willstädter und Schudl¹ empfehlen das Einleiten von Chlor bis zur theoretischen Gewichtszunahme. Wir haben uns bei wiederholten Bereitungen überzeugt, daß unter den eben geschilderten Bedingungen die Chlorierung eine vollständige ist.

¹ A. a. O.

3, 5-Dichlorphenol.

Die weitere Verarbeitung auf 3, 5-Dichlorphenol wird nach Willstädter und Schudl¹ vorgenommen. Siedepunkt des 3, 5-Dichlorphenols ist 234 bis 240° bei gewöhnlichem Druck.

3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromphenol.

In einem Kölbchen werden 20 g reinen 3, 5-Dichlorphenols in der fünffachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einem Gemisch von 20 cm³ Brom und 75 g Eisessig tropfenweise versetzt. Sobald die Bromlösung eingetragen ist, läßt man das Gemisch mehrere Stunden stehen. Dann wird in viel Wasser gegossen. Nach dem Absaugen wird der weiße Niederschlag im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man Krystalle vom Schmelzpunkt 189°. Blanksma² findet den Schmelzpunkt 183°. Die Ausbeute an noch nicht umkrystallisierter Substanz entspricht der Theorie.

I. 4·040 mg Suastanz gaben 2·700 mg CO₂ und 0·07 mg H₂O;

II. 3·810 mg „ „ 2·961 mg Halogen.

Gef.: I. 18·23% C, 0·19% H; II. 77·72% Halogen.

Ber. für C₆HOC₂Br₃: 18·01% C, 0·25% H, 77·73% Halogen.

Herr Dr. Hlawatsch hatte die Liebenswürdigkeit, diese Substanz krystallographisch zu messen und teilt darüber folgendes mit:

Die mir übergebene Substanz bestand aus biegsamen Fäden, die einer Messung nicht zugänglich waren. Nach Angabe aus Eisessig umkrystallisiert, wurden aber nicht solche wollige Aggregate erhalten, sondern kurze dicke Prismen, die, solange sie sich in Eisessigdampf befanden, wasserhell waren, dann aber (auch in Wasser) rasch trüb wurden.

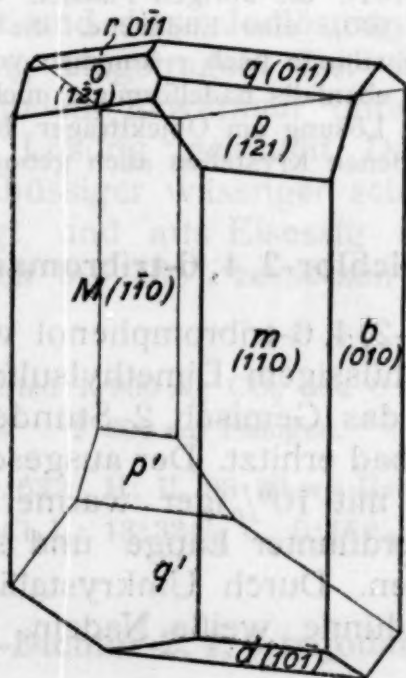


Fig. 2.

3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromphenol.

¹ A. a. O.

² Zentralblatt, 1908, I., 724.

Obwohl unter dem Polarisationsmikroskope eine Abweichung der Auslöschungsrichtung α' von der Längsrichtung nicht nachweisbar war, zeigten die goniometrischen Messungen, daß die Krystalle dem triklinen System angehören, und zwar mutmaßlich der pedialen Klasse, da die Flächen r ($0\bar{1}1$) und o ($0\bar{2}1$) nur auf der einen, als Oberseite aufgefaßten Krystallhälfte vorkommen, wie dies in der Figur auch angedeutet ist. Beobachtet wurden folgende Flächen:

b (010), m (110), M ($1\bar{1}0$), d ($\bar{1}01$), q (011), r ($0\bar{1}1$), p (121), o ($1\bar{2}1$), v ($\bar{1}23$). Zwillinge nach b (010) scheinen vorzukommen, sind aber nicht sicher nachgewiesen.

Aus den Messungen, die anderwärts veröffentlicht werden sollen, wurden die Elemente $a:b:c = 0.47145:1:0.32873$, $\alpha = 86^\circ 44' 5''$, $\beta = 102^\circ 40' 48''$, $\gamma = 92^\circ 44' 10''$, $\lambda = (010):(001) = 92^\circ 43' 46''$, $\mu = (100):(001) = 77^\circ 26' 34''$, $\nu = (100):(010) = 87^\circ 55' 38''$ berechnet. Diese Elemente sind natürlich nicht sehr genau, da die Verwitterung die Reflexe sehr bald verwischte.

Aus Benzol wurden bei ziemlich langsamem Verdunsten lange dünne Nadeln erhalten, die nur eine mangelhafte Messung zuließen; Endfläche wurde, wenn überhaupt, nur je eine beobachtet, so daß, wenn wir wegen der geraden Auslöschung (α' zur Längsrichtung parallel) monokline Symmetrie annehmen würden, sie der domatischen Klasse angehören sollten. Da aber auf der breitesten Fläche asymmetrische Ätzfiguren zu sehen waren, dürften auch diese Krystalle triklin sein. Weil sie eine Ähnlichkeit in den Winkeln mit der Parachlortetrabromverbindung, die als monoklin erkannt wurde, aufweisen, so wurde auch zur Vereinfachung der Rechnung bis auf weiteres Monosymmetrie angenommen.

Eine Beziehung mit 2,6-Di-Tribromphenol läßt sich hingegen nicht leicht erkennen; wenn auch einige Winkelähnlichkeiten auftreten, so sind dieselben doch mit den übrigen nicht in Einklang zu bringen.

Auch gegenüber der 2,4,6-Di-3,5-Brom-Verbindung treten Unterschiede von einigen Graden auf, doch ist die Anlage ungefähr die gleiche.

Da die Messungen aber sehr schlecht sind und selbst Unterschiede über 1° aufweisen, so kann etwas Entscheidendes nicht gesagt werden, die hier angeführten Elemente können daher nur als vorläufige Annäherung gelten.

In gleicher Aufstellung wie das 2,4,6-Di-3,5-Bromphenol berechnet sich das Achsenverhältnis $a:b:c = 2.1797:1:2.6740$, $\beta = 112^\circ 41' 5''$, $p_0 = c/a = 1.22677$. Die breiteste Fläche ist r ($\bar{1}01$), die übrigen Flächen der Orthodomazone sind c (001), h (102), t (201), a (100), eine Endfläche, die zur Rechnung verwendet wurde, entspräche q (122). Zwillinge nach r kommen vor.

Aus CCl_4 erhält man ebenfalls nadelförmige, nicht meßbare Krystalle; beim Verdunsten einer essigsauren Lösung am Objektträger bilden sich neben den dickprismatischen, oben beschriebenen Krystallen auch gebogene, dünne Fäden.

3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromanisol.

20 g 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-tribromphenol werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der ausgeschiedene, feste Methyläther wird abgesaugt, mit 10%iger warmer Kalilauge im Mörser verrieben, dann mit verdünnter Lauge und schließlich mit Wasser gründlich ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol erhält man dünne weiße Nadeln, die bei 149 bis 150° schmelzen.

0.1731 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.0979 g AgJ.

Gef.. 7.47% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{Br}_3$: 7.49%.

Die Substanz destilliert unzersetzt bei 349 bis 350° (unkorr.) und 743 mm Druck.

2, 6-Dichlor-3, 5-dibromchinon.

10 g 2, 4, 6-Tribrom-3, 5-dichlorphenol werden mit 40 cm³ rauchender Salpetersäure kurze Zeit auf dem Drahtnetz erhitzt, bis die Oxydation unter Aufsieden und Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Man kühlt ab, gießt auf Eisstücke und saugt ab. Zur Reinigung wird das Chinon mit warmem Alkohol verrieben, abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Schöne gelbe Blättchen, die bis 280° noch nicht schmelzen.

Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß Dichlordibromchinon vorliegt.

- I. 3·298 mg Substanz lieferten 2·550 mg CO₂ und 0·014 mg H₂O;
II. 3·690 mg „ „ 2·730 mg Halogen.

Gef.: I. 21·10% C, 0·11% H; II. 68·94% Halogen.

Berechnet für C₆O₂Cl₂Br₂: 21·51% C, 0·00% H, 68·94% Halogen.

3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodphenol (I).

3·5 g (3 Mole) reinsten Ätzkalis werden in 20 cm³ Wasser gelöst, 15 g reinen 3, 5-Dichlorphenols eingetragen, auf 300 cm³ verdünnt und die Lösung filtriert. Andererseits werden in einem Kölbchen 23 g Jod in einer Mischung von 26 g Kaliumjodid und 25 cm³ Wasser gelöst und diese Jodlösung unter Umrühren in die alkalische Phenollösung eingetragen. Der entstehende Niederschlag wird unter ganz gelindem Erwärmen unter Zusatz von 20% iger Kalilauge gerade in Lösung gebracht. Dann wird die filtrierte Flüssigkeit mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure versetzt, die Fällung abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, dünne Nadeln, die sich bei 185° zersetzen und dann gegen 205° schmelzen.

- I. 3·920 mg Substanz lieferten 1·950 mg CO₂ und 0·22 mg H₂O.
II. 3·233 mg „ „ 2·690 mg Halogen.

Gef.: 13·56% C, 0·63% H; II. 83·20 mg Halogen.

Berechnet für C₆HOCl₂J₃: 13·32% C, 0·18% H; 83·54% Halogen.

3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodanisol.

5 g 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodphenol werden im Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20% iger Kalilauge übergossen und 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgekühlt, der rohe Methyläther abgesaugt,

mit heißer, verdünnter Kalilauge verrieben, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße Nadeln, die bei 197° schmelzen. Die Ausbeute entspricht der Theorie.

I. 3·870 mg Substanz lieferten 2·160 mg CO₂ und 0·23 mg H₂O.

II. 4·352 mg „ „ 3·530 mg Halogen.

III. 0·1503 g „ „ nach Zeisel 0·0652 g AgJ.

Gef.: I. 15·22% C, 0·66% H; II. 81·11% Halogen; III. 5·73% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃OCl₂J₃: 15·14% C, 0·54% H, 81·42% Halogen, 5·59% OCH₃.

3, 5-Dichlor-2, 6-dijodchinon (II.).

5 g des 3, 5-Dichlor-2, 4, 6-trijodphenols werden in 30 cm³ eisgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen und nach vollständiger Lösung sofort auf Eis gegossen, das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne rote Blättchen, die gegen 240° unter Zersetzung schmelzen.

I. 3·944 mg Substanz lieferten 2·370 mg CO₂ und 0·06 H₂O.

II. 3·332 mg „ „ 2·537 mg Halogen.

Gef.: 16·39% C, 0·017% H; II. 76·14% Halogen.

Berechnet für C₆O₂Cl₂J₂: 16·79% C, 0·00% H; 75·74% Halogen.

Darstellung des 1-Acetylamido-2, 4-dinitro-3, 5-dianilidobenzols (IV) ausgehend vom symmetrischen Dichloracetanilid.

5 g Dichloracetanilid werden in ein Gemisch von 100 g rauchender Salpetersäure und 25 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, wobei bereits in der Kälte klare Lösung erfolgt. Man gießt langsam auf Eis, das niedergeschlagene 1-Acetylamido-2, 4-dinitro-3, 5-dichlorbenzol (III) wird abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Lange gelbliche Fäden, die bei 124 bis 125° schmelzen.

1·753 mg Substanz lieferten 0·2097 cm³ N bei 19° und 744 mm Druck.

Gef.: 13·74% N.

Berechnet für C₈H₅N₃Cl₂O₅: 14·30% N.

4 g des 1-Acetylamido-2, 4-dinitro-3, 5-dichlorbenzols werden in einem mit Steigrohr versehenem Weithalskolben mit 20 g Anilin zu einem feinen Brei verrührt und das Gemisch einige Minuten auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird der Kolbeninhalt zum Zwecke der Beseitigung des überschüssigen Anilins in einer Reibschale mit verdünnter Essigsäure verrührt, der Niederschlag abgesaugt

und nach gründlichem Waschen aus konzentriertem Eisessig einige-
male umkrystallisiert. Man erhält schöne rote Blättchen, die bei
235° schmelzen.

- I. 2.943 mg Substanz lieferten 6.331 mg CO₂ und 1.096 mg H₂O.
II. 3.813 mg > > 8.225 mg CO₂ und 1.52 mg H₂O.
III. 1.963 mg > > 0.2969 cm³ N bei 19° und 746 mm.
IV. 2.951 mg > > 0.440 cm³ N bei 19° und 746 mm.

Gef.: I, 58.67% C, 4.26% H; II, 58.83% C, 4.46% H; III, 17.23% N;
IV, 17.11% N.

Berechnet für C₂₀H₁₇N₅O₅: 58.94% C; 4.21% H, 17.20% N.

Über Verdünnungswärmen von Elektrolytlösungen¹

Von

Philipp Groß

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

1. Im folgenden beschäftigen wir uns mit den Verdünnungswärmen wässriger Lösungen starker Elektrolyte. Diese haben im Zusammenhang mit der neueren, im speziellen der Debye'schen Theorie der starken Elektrolyte mehrfache Behandlung erfahren.² Die Ergebnisse neuerer Messungen von Verdünnungswärmen haben zu Einwänden gegen die neue Theorie geführt. Wir wollen zunächst, ohne die spezielle Theorie von Debye und Hückel³ heranzuziehen, von den Experimentalergebnissen ausgehen. Diese lassen sich folgendermaßen kurz charakterisieren.

In genügend verdünnten Lösungen ist die freie Energie der Lösung bei festgehaltenem Wertigkeitstypus des Elektrolyten von dessen Natur unabhängig;⁴ mit wachsender Konzentration werden individuelle Einflüsse merklich. Diese Feststellung gilt bei verschiedenen Temperaturen;⁵ anders ausgedrückt: die von der chemischen Beschaffenheit des Elektrolyten herrührenden individuellen Unterschiede sind so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments liegen.⁶ Wir dürfen also setzen:

$$F = f + \varphi \quad (1)$$

$$\varphi < f, \quad F \doteq f. \quad (1a)$$

F = wirkliche freie Energie (freie Energie bei ideal genauem Experiment, d. i. auch der Ausdruck der freien Energie einer vollkommen richtigen Theorie), f = experimentell ermittelte freie Energie, φ = Fehler des Experiments.

¹ Im wesentlichen aus einem im Dezember 1926 im Wiener phys.-chem. Kolloquium erstatteten Referat des Verfassers.

² Groß u. Halpern, Phys. Z., 26, 406, 1925; N. Bjerrum, Z. f. phys. Chem., 119, 146, 1926; W. Nernst u. W. Orthmann, S.-B. d. Preuß. Akad. d. Wiss., 1926, 5, 51.

³ Phys. Z., 24, 185, 1923.

⁴ Vgl. z. B. G. N. Lewis u. M. Randall, J. A. Ch. S., 43, 1112, 1921.

⁵ Baxter, Löslichkeitsbeeinflussung bei verschiedenen Temperaturen, J. A. Ch. S., 48, 615, 1926, usw.

⁶ Diese Formulierung gilt in dem Konzentrationsbereich, in dem Messungen von Verdünnungswärmen vorliegen, nicht mehr. Die individuellen Unterschiede der Aktivität betragen dort schon 100% und mehr. Das entspricht einer bedeutenden Vergrößerung des Fehlers φ ; für die folgenden Überlegungen bedeutet das, wie man leicht sehen kann, keine Einschränkung, sondern es wird die Hauptbedingung (4) des folgenden Textes entsprechend leichter erfüllbar.

Die Messungen von Verdünnungswärmen zeigen, daß die Innenenergie (Wärmeinhalt) in dem Konzentrationsbereich, in dem individuelle Einflüsse für die freie Energie nur Korrekturen betragen, bei festgehaltenem Wertigkeitstypus von Salz zu Salz stark variieren, in einzelnen Fällen verschiedenes Vorzeichen tragen.

Wir haben zunächst zu untersuchen, wieweit beide Ergebnisse miteinander verträglich sind. Nehmen wir (weil es für das folgende belanglos ist) an, daß die gemessene Energie, die mit U bezeichnet sei, keinen merklichen Fehler hat, so muß gelten

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_c \quad (2)$$

Die aus dem experimentell festgestellten Ausdruck für die freie Energie abgeleitete Innenenergie wird dann gleich

$$u = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_c \quad (2')$$

und unabhängig von allen individuellen Einflüssen angesetzt. Die berechnete und die gefundene Energie sind numerisch voneinander sehr verschieden, beispielsweise von gleicher Größenordnung und verschiedenem Vorzeichen. Um das auszudrücken, schreiben wir

$$\frac{U - u}{U} = A, \quad (3)$$

wobei $|A|$ von der Größenordnung 1 ist. Substituieren wir in (3) unter Verwendung von (1), (2) und (2'), so erhalten wir als Bedingung für die Verträglichkeit der Experimente über Aktivität und Verdünnungswärmen

$$A \left(F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right) = \varphi - T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right), \quad (4)$$

was mit (1a) verträglich ist, wenn entweder der Klammernausdruck auf der linken Seite genügend klein, im speziellen gleich Null ist, d. h. wenn für die freie Energie mit genügender Annäherung $F = CT$ gesetzt werden kann oder wenn $T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)$ gegen den Klammernausdruck links nicht mehr vernachlässigt werden kann, was innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches mit (1a) durchaus verträglich ist. Der gleiche Effekt wird natürlich erzielt, wenn beide Bedingungen, weniger genau erfüllt, zusammenwirken.

2. Zieht man, um zunächst noch möglichst allgemein zu bleiben, den von Debye und Hückel gegebenen allgemeinen Ausdruck für die Energie der Ionen in der Lösung heran, so erhält man

$$f = T \cdot \Psi [(D \cdot T), c]$$

(Ψ = beliebige Funktion, D = Dielektrizitätskonstante, c = Volumkonzentration). Berücksichtigt man den Einfluß der individuellen Größen, so wird

$$F = T \cdot \Psi [(D T), c] + \varphi,$$

und unsere erste Teilbedingung wäre erfüllt, wenn das Produkt $D \cdot T$ als temperaturunabhängig angesehen werden könnte; es ändert sich im ganzen, der Untersuchung zugänglichen Temperaturbereich

um etwa ein Zehntel seines Wertes; solange der Ausdruck $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_c$

nicht näher angegeben wird, können aus dieser allgemeinen Betrachtung allein, keine bindenden positiven Schlüsse gezogen werden. Sie geben aber auch keinen Anhaltspunkt dafür, daß im gleichen Konzentrationsgebiet der individuelle Unterschied für beide Größen (F, U) verschwindet.

3. Zur eingehenden Diskussion gehen wir von der freien Energie der Debye-Hückel'schen Theorie (deren Gleichungen im untersuchten Konzentrations-Temperaturbereich als empirische Formeln aufgefaßt werden können) aus. Als individuelle Größe tritt der Ionenradius auf. Für höhere Konzentrationen spielt die Änderung der Dielektrizitätskonstanten eine bedeutende Rolle,¹ deren Einfluß wir später einer gesonderten Betrachtung unterziehen werden. Die von den Ionenladungen herrührende freie Energie der Lösung ist gegeben durch

$$-\frac{F}{T} = G = \frac{KV}{4\pi a^3} \left(\ln(1 + \kappa a) - \kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right).$$

(Bezeichnungsweise wie bei Debye und Hückel.)

Da

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \kappa}\right)_a \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_c = -\frac{k\kappa^3 V}{8\pi T} \frac{1}{1 + \kappa a} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right)^2$$

und

$$\left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_\kappa \frac{da}{dT} = -\frac{kV}{4\pi a^3} \left[3 \ln(1 + \kappa a) - \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} - 2\kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \frac{d \ln a}{dT},$$

so wird

$$U = -\frac{k\kappa^3 VT}{8\pi} \frac{1}{1 + \kappa a} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{kT^2 V}{4\pi a^3} \left[3 \ln(1 + \kappa a) - \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} - 2\kappa a + \frac{(\kappa a)^2}{2} \right] \frac{d \ln a}{dT}. \quad (5)$$

¹ E. Hückel, Phys. Z., 27, 93, 1926.

² Den Ausdruck $\left(\frac{\partial G}{\partial \kappa}\right) \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_c$ allein benützt Bjerrum (l. c.); den vollständigen Ausdruck hatten Groß und Halpern (l. c.) verwendet.

Die Funktion in der eckigen Klammer kann für genügend kleine Argumente in eine Potenzreihe entwickelt werden

$$U = -\frac{k\kappa^3 VT}{8\Pi} \frac{1}{1+\kappa a} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{kT^2\kappa^3}{4\Pi} \frac{d\ln a}{dT} \kappa a \left[\frac{1}{4} - \frac{2}{5}\kappa a + \frac{3}{6}(\kappa a)^2 - \dots\right], \quad (5a)$$

man sieht, daß der mit $\frac{d\ln a}{dT}$ multiplizierte Ausdruck für $\frac{d\ln a}{dT} = 0.01$, für einen mittleren Ionenradius $a = 3 \text{ \AA}$, bei einer Konzentration $c = 0.1$ mit dem ersten von gleicher Größenordnung wird. Rechnet man wie gebräuchlich auf ein Mol Salz, setzt die Konzentration in Mol pro Liter und rechnet für ein einwertige Elektrolyte bei Zimmertemperatur, so erhält man, den Ionenradius in Ängströmeinheiten ausgedrückt

$$U_m = 418 \frac{\sqrt{c}}{1+x} - \frac{2.32}{a} 10^6 \frac{d\ln a}{dT} \varphi(x) \text{ cal} \quad (5b)$$

$$x = 0.327 a \sqrt{c}, \varphi(x) = \frac{1}{x^2} \left[3 \ln(1+x) - x \left(\frac{1}{1+x} + 2 - \frac{x}{2} \right) \right]$$

Die Funktion $\varphi(x)$, die für kleine Argumente mit x^2 geht, ist von $x = 0.4$ bis $x = 1.1$ gut als Gerade, im höheren Bereich bis $x = 3$ als sehr gestreckte höhere Parabel darstellbar.

Für die differentielle Verdünnungswärme findet man

$$Q_n = -\frac{\partial U}{\partial n_0} = -\frac{Kv_0\kappa^3 T}{16\Pi} \frac{1}{(1+x)^2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{Kv_0 T^2}{8\Pi a^3} \frac{d\ln a}{dT} \left[2x + \frac{5x}{1+x} - \frac{x}{(1+x)^2} - 6 \ln(1+x) \right], \quad (6)$$

für kleine $x = \kappa a$

$$Q_n = -\frac{Kv_0\kappa^3 T}{16\Pi} \frac{1}{(1+x)^2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) - \frac{d\ln a}{dT} \frac{Kv_0 T^2}{8\Pi \kappa a_3} \left[\frac{1.2}{4} x^4 - \frac{2.3}{5} x^5 + \frac{3.4}{6} x^6 - \dots \right] \quad (6')$$

In der folgenden Tabelle 1 vergleichen wir für einige Extremfälle der Bjerrum'schen Zusammenstellung gemessene und berechnete Werte. Der Rechnung wurden plausible mittlere Ionenradien zugrunde gelegt. Die Temperaturabhängigkeit des Ionenradius wurde passend gewählt. Da die Konzentrationen zu hoch sind, um

die Debye-Hückel'sche Theorie streng anwenden zu dürfen, wurde kein Wert auf besondere numerische Übereinstimmung gelegt. Es soll nur gezeigt werden, daß man die großen individuellen Unterschiede leicht wiedergeben kann.

Tabelle 1.

Salz	U_{200}^{400}	U_{100}^{400}	U_{50}^{400}	U_{25}^{400}	$a \text{ (Å)}$	$10^3 \frac{d \ln a}{dT}$	$f \cdot 10^{-3}$
LiCl {	41	109	195	337	4.5	- 1.94	+ 1
	46	98	156	214			
LiNO ₃ {	27	59	87	120	3.5	0	0
	29	60	91	122			
KCl {	- 18	- 71	- 166	- 346	2.3	+ 6.45	- 6.5
	- 21	- 68	- 154	- 319			
KNO ₃ {	- 139	- 389	- 791	- 1416	1.5	+ 23.2	- 36
	- 139	- 386	- 803	- 1394			

Unter U_n^{400} sind angegeben integrale Verdünnungswärmen von 1 Mol Salz gelöst in 200, 100, 50, 25 Molen Wasser bei Verdünnung auf 1 Mol Salz gelöst in 400 Molen Wasser. Die oberen Zeilen enthalten gemessene, die unteren berechnete Verdünnungswärmen. Unter f steht der Faktor, mit dem die Funktion $\varphi(x)$ multipliziert wurde. Für LiNO₃ übernehmen wir die von Bjerrum berechneten Werte.

In der kleinen Tabelle 2 vergleichen wir die von Nernst und Orthmann gemessenen Wärmetönungen, die beim Vermischen von 15 cm³ der Lösung von der Konzentration c_1 mit 900 cm³ Lösung von der Konzentration c_2 auftritt mit Werten, die man unter Zugrundelegung der individuellen Konstanten a und $\frac{d \ln a}{dT}$ der Tabelle 1 berechnet. (Die Messungen können in einzelnen Fällen um einige Hundertstel Kalorien falsch sein. Auf eine nähere

Tabelle 2.

Salz	c_1	c_2	$Q_{\text{gef.}}$	$Q_{\text{ber.}}$
Li Cl..... {	0.1	0.0011	+ 0.08	+ 0.13
	0.03	0.0027	+ 0.03	+ 0.015
KCl.....	0.1	0.0016	- 0.02	+ 0.02
KNO ₃	0.1	0.0016	- 0.15	- 0.07

Diskussion gehen wir nicht ein, es kommt uns auch hier nur darauf an, zu zeigen, daß die individuellen Unterschiede auch dieser Versuche darstellbar sind.)

Wir haben noch die Diskussion des Einflusses der Änderung der Dielektrizitätskonstante auf die Verdünnungswärme nachzutragen. Wir beschränken uns hierbei darauf, das Ion als Kugel vom Radius a anzusehen, und sehen vom Potential, das von der Ionenatmosphäre herrührt, ab. Für die elektrische Energie der Ionen in der Lösung erhalten wir

$$W_{e_0} = \frac{1}{2} \sum \epsilon_i \psi_{i_0} = \frac{N}{2} \frac{\epsilon^2}{aD} \sum \nu_i z_i^2 \quad (\text{Bezeichnungsweise wie bei Debye und Hückel};$$

mit

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} (1 + \alpha c)$$

wird deren konzentrationsabhängiger Teil für 1 Mol Salz

$$U_{e_0} = \frac{L\epsilon^2}{2} \frac{\alpha c}{aD_0} \sum \nu_i z_i^2 \quad (L = \text{Loschmidt'sche Zahl})$$

und die Energie der Lösung für 1 Mol Salz

$$\begin{aligned} U_0 &= -T^2 \frac{L\epsilon^2}{2} \sum \nu_i z_i^2 c \frac{d}{dT} \frac{\alpha}{aD_0 T} = \\ &= \frac{L\epsilon^2}{2} \sum \nu_i z_i^2 \frac{\alpha c}{aD_0} \left[T \frac{d \ln a}{dT} - T \frac{d \ln \alpha}{dT} + T \frac{d \ln D_0}{dT} + 1 \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Setzt man Zahlenwerte ein und drückt den Ionenradius in Ångströmeinheiten aus, so erhält man für binäre Elektrolyte

$$U_0 = \frac{4 \cdot 06 \cdot 10^3}{a} \alpha c \left[T \frac{d \ln a}{dT} - T \frac{d \ln \alpha}{dT} + \left(1 + \frac{T}{D_0} \frac{d D_0}{dT} \right) \right]. \quad (7a)$$

Setzt man den Ausdruck in der eckigen Klammer, über den nähere Daten nicht zur Verfügung stehen, willkürlich gleich 1, was geringfügigen Änderungen der Größen α und a mit der Temperatur entspricht, so ist dieser Ausdruck, der linear in c geht, für $\alpha = 0.1$, $a = 3 \text{ Å.}$ in 0.1 norm. Lösung etwa ein Siebentel, in 1 norm. Lösung schon mehr als die Hälfte so groß wie der erste, nur von a abhängige Teil der Energie in (6).

4. In konzentrierten Lösungen spielt der letzte Ausdruck sicher eine Rolle, außerdem können chemische Umsetzungen (Hydratation LiCl !) bemerkbar sein. Für die verdünnten Lösungen genügt die der Theorie durchaus gemäße (in extremen Fällen

allerdings recht beträchtliche) Temperaturabhängigkeit des Ionenradius. Der Ionenradius ist eingeführt als der Abstand, bis auf den sich dem als Kugel gedachten Ion andere Ionen nähern können. Diese modellmäßige Einführung ist dort, wo es sich nur um Korrekturen handelt, genügend. Für die Berechnung der Verdünnungswärmen ist die Funktion, die den Ionenradius enthält, sehr wesentlich. Eine Änderung, etwa in der Art, daß die bisherige Funktionsform nur annäherungsweise bestehen bleibt, könnte die Zahlenwerte $\left(\frac{d \ln a}{dT}\right)$ sehr ändern, weshalb man auf sie auch kein besonderes

Gewicht legen darf. Hiezu kommt noch ein zweiter Umstand. Eine Zusammenstellung der Zahlenwerte der Ionenradien einzelner Salze etwa aus Gefrierpunktmessungen¹ zeigt für Nitrate, Jodate, Bromate und Chlorate besonders kleine Ionenradien. Es ist durch neuere Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen wahrscheinlich geworden, daß diese Ionen, bei denen ein höheres Dipolmoment von vornherein nicht auszuschließen ist, die Dielektrizitätskonstante des Wassers erhöhen.² Nimmt man Linearität der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration an, so müßte die Änderung pro Mol Salz allerdings recht hoch sein. Es scheint aber diese Linearität in dem in Betracht kommenden Konzentrationsbereich weder experimentell noch theoretisch sichergestellt. Sind die individuellen Einflüsse in der Ionenaktivität aber nicht nur durch die Ionenabmessungen allein gegeben, so hängen die Verdünnungswärmen um so mehr von diesen anderen individuellen Größen und ihrer Temperaturabhängigkeit ab.

(7) Ohne Rücksicht auf andere (nicht thermodynamische) Untersuchungsergebnisse kann eine Verminderung der Ionenaktivität formal auch auf teilweise (sehr große, doch praktisch nicht vollkommene) Dissoziation, die Verdünnungswärme dann durch entsprechend große molare Dissoziationswärmen bei geringfügiger Nachdissoziation gedeutet werden, die Ergebnisse müßten dem verallgemeinerten Verdünnungsgesetz entsprechen.

Die unbefriedigende Unbestimmtheit in der Art des individuellen Parameters, der für die Verdünnungswärme maßgebend ist, macht sich ebenso bei Zerlegung der Verdünnungswärme in verschiedene Anteile (Hydratation usw.) und bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Ionengleichgewichten bemerkbar.

Zusammenfassend kann man wohl sagen: die Messungen der Verdünnungswärme widersprechen der neuen Theorie der starken

1 O. Redlich, Phys. Z., 26, 199, 1925; N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. mat. fys. Medd. VII, 9, 12, 32, 1926.

2 Hellmann u. Zahn, Ann. d. Phys., IV, 81, 711, 1926. Ähnliche Betrachtungen zur Deutung negativer Ionenradien: O. Schärer, Phys. Z., 25, 157, 1924; vgl. auch: T. H. Gronwall u. V. K. La Mer, Science, 64, 122, 1926. Über Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodat in konzentrierten Lösungen, die eine ähnliche Deutung erfahren kann, wird noch berichtet werden.

Elektrolyte nicht. Die Verdünnungswärmen sind durch individuelle Eigenschaften (Ionenabmessungen, Änderung der Dielektrizitätskonstante und ihren Temperaturabhängigkeiten) bestimmt.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Anmerkung bei der Korrektur:

Durch die Untersuchung von H. A. Kramers (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd., 35, 1153, 1926) wird die theoretische Berechtigung der bisherigen Einführung des Ionenradius sehr in Frage gestellt. Neue Messungen zeigen das von der Theorie der starken Elektrolyte verlangte Abnehmen individueller Unterschiede mit fallender Konzentration (Vorzeichenwechsel bei KNO_3) (E. Lange und G. Messner, Naturwissenschaften, 15, 521, 1927).

Ged

Acet
hatt
sich
nach
Form
gebe
phat
Arbe
Liter
 α -St
schie

Para
hält,
den
aldehy
trime
Krys
Vers
brom
Erge
aldehy

Propi

Dr. A.
zuspre

material
der en

Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde

Von

Rudolf Dworzak und Paula Pfifferling

(Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien)¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Als bei Versuchen über eine weitergehende Bromierung von Acetaldehyd, welche der eine von uns² in letzter Zeit angestellt hatte und die zur Darstellung des Dibromacetaldehydacetals führten, sich die Vorteile der Acetalisierung des rohen Bromierungsgemisches nach Freundler und Ledru³ zum Zwecke der Aufarbeitung in Form der Acetale erwiesen hatten, schien uns die Gelegenheit gegeben, auch erneut an das Studium der Bromierung höherer aliphatischer Aldehyde heranzutreten, zumal seit den grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet⁴ sich nur vereinzelte diesbezügliche Literaturangaben finden⁵ und die hierbei zu erwartenden, stets in α -Stellung bromierten Aldehyde, beziehungsweise Acetale für verschiedene Umsetzungen von Interesse sind.⁶

A. Franke hatte gezeigt, daß man durch Bromierung von Paraldehyden bei tiefen Temperaturen bromierte Paraldehyde erhält, aus denen er dann durch Erhitzen und Destillation auch den monomeren Bromaldehyd darstellen konnte. Beim Isobutyraldehyd verlaufen die erwähnten Reaktionen sehr glatt und der trimere Bromisobutyraldehyd wurde in guter Ausbeute und schönen Krystallen erhalten; auch die Depolymerisation gelang gut. Die Versuche auf analoge Weise aus Parapropionaldehyd den Parabrompropionaldehyd darzustellen, lieferten ein viel ungünstigeres Ergebnis. Es gelang nur in sehr geringer Menge den Parabromaldehyd darzustellen.

Aus dem eben erwähnten Grunde wählten wir zunächst den Propionaldehyd zum Gegenstand unserer Untersuchung.

¹ Dem Vorstand des Analytischen Universitätslaboratoriums Herrn Professor Dr. A. Franke gestatten wir uns an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen für das dauernde Interesse, mit dem er unsere Arbeit unterstützte.

² R. Dworzak, Monatshefte für Chemie, 26, 253.

³ C. r., 140, 795 und Bull. (4) 1, 73.

⁴ A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205 und 210; A., 351, 421.

⁵ Z. B. Nef, A., 335, 264; E. Späth, Monatshefte für Chemie, 41, 321.

⁶ Vgl. E. Späth, Monatshefte für Chemie, 41, 321; ferner als Ausgangsmaterialien für die im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebene Darstellung der entsprechenden α -Oxyaldehyde, deren eingehendes Studium noch aussteht.

I. Bromierung des Parapropionaldehyds.

Den für unsere Versuche verwendeten Propionaldehyd stellten wir durch katalytische Dehydrierung von Propylalkohol am Messingkatalysator bei zirka 530° her.¹ Die Ausbeuten an im Kohlensäurestrom destilliertem Aldehyd ($K_p = 49^\circ$) betrugen stets ungefähr 60% der Theorie; daneben wurde noch unveränderter Alkohol rückgewonnen.

Die Polymerisierung des Aldehyds bewirkten wir nach Franke und Wozelka² durch Einleiten einiger Blasen Salzsäuregas unter Kühlung durch Kältemischung. Nach Eintritt der Erwärmung und Trübung blieb das Produkt längere Zeit in der Kälte stehen, wurde dann bei 50 mm ($K_{p-50} = 86$ bis 87°) destilliert; Ausbeute zwischen 65 und 85% schwankend.

Die Bromierung des Parapropionaldehyds wurde im wesentlichen so vorgenommen, wie es Freundler und Ledru³ für den Paracetaldehyd angeben, d. h.:

In einem größeren, starkwandigen Glasgefäß, durch dessen Stopfen ein möglichst dichtschießender Rührer, ein Thermometer und ein Tropftrichter in das Reaktionsgefäß tauchen und das im Stopfen noch ein Chlorcalciumrohr trägt, wird der reine, trockene Parapropionaldehyd auf -10° abgekühlt. Hierauf läßt man langsam unter Rühren das Brom durch den Tropftrichter zutropfen und regelt das Tempo so, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nie über -5° ansteigt.

a) Einwirkung von zwei Atomen Brom auf ein Mol Aldehyd.⁴

Zunächst untersuchten wir in der oben beschriebenen Weise die Einwirkung von 2 Atomen Brom auf ein Mol Aldehyd. Anfangs ist die Reaktion ziemlich heftig, sie wird später weniger energisch; wenn alles Brom hinzugefügt ist, wird noch ungefähr 1 Stunde unter Kühlung fortgerührt, wobei Entfärbung⁵ eintritt. Dann werden unter guter Kühlung für jedes Mol Aldehyd 200 cm³ absoluten Alkohols zugesetzt; unter Selbsterwärmung auf 40 bis 60° tritt hierbei die Acetalisierung ein. Das Reaktionsprodukt bleibt noch über Nacht in der Kälte stehen und wird dann in 2 bis 4 l Wasser ausgegossen; es scheidet sich ein schweres Öl ab, das nach Dekantation des Wassers mit Äther aufgenommen wird; die Ätherlösung wird anhaltend mit kalter Sodalösung gewaschen, bis sie höchstens noch ganz schwach gefärbt erscheint.⁶ Nach Waschen mit Wasser wird die Ätherlösung mit Chlorcalcium ge-

¹ Nach der im hiesigen Institute vielfach gut bewährten Methode; vgl. Franke und Gröger, Monatshefte für Chemie, 43, 55.

² Monatshefte für Chemie, 33, 349.

³ L. c.

⁴ Obwohl als Ausgangsmaterial Paraldehyd angewendet wird, sind die stöchiometrischen Angaben der Übersichtlichkeit halber hier wie im folgenden auf das einfache Aldehydmolekül bezogen.

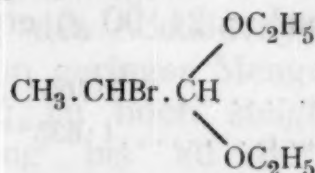
⁵ Bei manchen Versuchen trat nicht völlige Entfärbung ein, doch war das Reaktionsprodukt stets am Ende ziemlich hell gefärbt; diese Unterschiede scheinen übrigens belanglos zu sein.

⁶ Oft nimmt die Farbe beim jedesmaligen Waschen mit der Sodalösung ab, um sich nach kurzem Stehen wieder zu vertiefen; jedenfalls ist es empfehlenswert, das Waschen mit Sodalösung nicht zu früh abzubrechen, da sonst die endgültigen Destillationsprodukte geringe Beimengungen enthalten, welche die nach den Destillationen farblos erhaltenen Körper nach kurzem Stehen wieder verfärben und auch

trocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand (goldgelbes Öl) im Vakuum fraktioniert. Neben einem geringen, gewöhnlich gelb gefärbten Vorlauf (wahrscheinlich freier Bromaldehyd) erhält man durch drei- bis viermaliges sorgfältiges Destillieren¹ schließlich nur zwei größere Fraktionen; die Hauptfraktion vom $Kp._9 = 68$ bis 72° (Siedepunkt des Monobromacetals: $Kp._9 = 69^\circ$) und daneben etwas Dibromacetal vom $Kp._9 = 91^\circ$. Außerdem verbleibt stets ein beträchtlicher, bis 105° (9 mm) nicht übergehender Rückstand, gewöhnlich dunkel gefärbt, ätherlöslich. Seine Destillation gelingt im normalen Vakuum kaum mehr ohne erhebliche Zersetzung; seine Aufarbeitung durch Destillation im Hochvakuum samt den zugehörigen Analysen wird daher später² beschrieben werden.

Bei wiederholten Versuchen, die, ausgehend von 60 bis 200 g Paraldehyd in der oben geschilderten Weise durchgeführt wurden, betrug die Ausbeute an reinem Monobromacetal im Durchschnitt stets ungefähr 30% der Theorie; daneben waren unvermeidlich ungefähr 15% Dibromacetal vorhanden; es scheint also die Bromierung teilweise schon weiterzugreifen, bevor alle Moleküle einfach bromiert sind.

Das Monobromacetal



ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit ($Kp._9 = 69^\circ$ ³) und wenn es ganz frei von Zersetzungsprodukten und Bromaldehyd ist, von scharfem, aber nicht unangenehmem Geruch; andernfalls riecht es äußerst stechend. Bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen ist ganz reines Bromacetal auch lange Zeit ohne Verfärbung haltbar.

Die Brombestimmung ergab:

I. Nach Liebig:	0.3794 g Substanz	0.3508 g AgBr,	39.34% Br
II. > Carius:	0.2057 g	>	0.1895 g > 39.20 > 4
ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$			37.9 >

b) Einwirkung von 4 Atomen Brom auf 1 Mol Aldehyd.

Die Einwirkung von 4 Atomen Brom auf 1 Mol Aldehyd nimmt äußerlich denselben Verlauf, doch ist völlige Entfärbung des Bromierungsgemisches nicht zu erreichen; erhalten wird hauptsächlich Dibromacetal, daneben auch Monobromacetal und hochsiedende Körper.

durch öftere Destillation sich nicht beseitigen lassen. Andernfalls ist aber das reine Bromacetal vor Staub geschützt sehr lange farblos zu erhalten.

¹ Die Trennung der Gemische erfolgt nur allmählich und oft unter namhafter Änderung der Siedepunkte der einzelnen Fraktionen, so daß man bei der ersten Destillation nicht innerhalb zu enger Grenzen auffangen darf, dann aber zweckmäßig jede Fraktion für sich erneut destilliert.

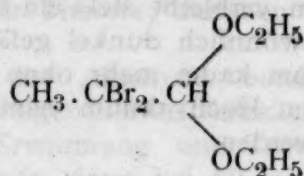
² Siehe Absatz I, c.

³ Störmer, A., 312, 271: $Kp._{16-17} = 74$ bis 75° .

⁴ Es war auch durch wiederholte Reinigung nicht möglich, ein Produkt zu erhalten, dessen Halogenwert besser mit der Theorie übereinstimmt; dies scheint

58 g Parapropionaldehyd + 320 g Brom ergaben 20 g reines Monobromacetal vom $Kp_9 = 69^\circ$ und 87 g Dibromacetal vom $Kp_9 = 91^\circ$, daneben noch hochsiedende Körper.

Das Dibromacetal



stellt eine schwere, im frisch destillierten Zustand farblose Flüssigkeit von annähernd demselben Geruch wie das Monobromacetal dar. $Kp_9 = 91^\circ$. Die Halogenbestimmung nach Liebig ergab:

0.2772 g Substanz 0.3630 g AgBr, 55.700% Br;
ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$ 55.13 %

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol ($25 \text{ cm}^3 = 21.90 \text{ g}$) ergab:

0.8639 g Substanz 0.705° Depression, $M = 285.7$
2.1418 g » 1.635° » $M = 305$
ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$ $M = 290.0$

c) Untersuchung der bei der Bromierung entstehenden hochsiedenden Produkte

Die bis ungefähr 105° im gewöhnlichen Vakuum nicht übergegangenen Körper, welche ein schweres und dickliches, braungefärbtes Öl darstellten, wurden aus mehreren Versuchen vereinigt, in Äther gelöst und, nachdem die Ätherlösung durch Waschen mit Sodalösung und hierauf mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet war, das Lösungsmittel abgedampft. Beim Erhitzen im Vakuum von 9 mm gingen bis 110° nur unerhebliche Mengen über. Der Rest wurde unter weiter vermindertem Druck destilliert und bei einem Vakuum von 2 bis 3 mm ging bei ungefähr 130° ein dickes, schweres, hellgelb gefärbtes Öl mit ziemlicher Konstanz des Siedepunktes über. Seine Menge war nicht gering und aus mehreren Bromierungen erhielten wir über 100 g, aus denen sich die vorerwähnte Fraktion durch zwei- bis dreimalige Destillation bei 3 mm sehr rein darstellen ließ. Daneben sind geringe Mengen noch höher siedender Produkte vorhanden, deren Aufarbeitung unterbleiben mußte.

Die Substanz vom $Kp_{2-3} = 130^\circ$, die sich ebenfalls als beständig erwies und sogar längere Zeit ohne Verfärbung aufbewahrt werden konnte, wurde der vollständigen Elementaranalyse unterworfen.

Halogenbestimmung nach Liebig:

0.1869 g Substanz 0.2743 g AgBr, 62.460% Br.

immerhin erklärlich, wenn man bedenkt, daß dem Siedepunkt nach sowohl unterhalb (Bromaldehyd!) als auch oberhalb (Dibromacetal!) des Monobromacetals Körper mit wesentlich größerem Bromgehalt liegen.

Halogenbestimmung nach Carius:

0.2037 g Substanz 0.2983 g AgBr, 62.320% Br.

Verbrennung:

0.2332 g Substanz 0.2181 g CO₂, 25.5 % C

0.2332 g » 0.0829 g H₂O, 3.98 H.

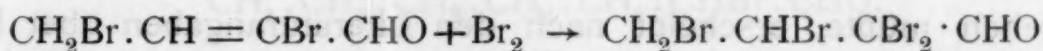
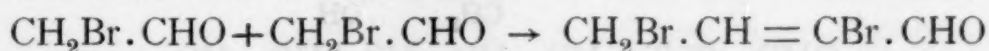
Molekulargewicht nach der Gefrierpunktmethode in Benzol
(25 cm³ = 21.90 g):

0.3537 g Substanz 0.210° Depression, M = 392.7

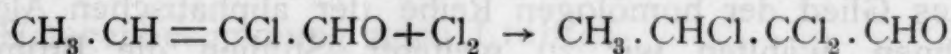
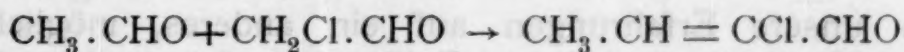
0.6801 g » 0.403 » M = 393.5.

Zur Aufklärung der Konstitution dieser Substanz, die ihrem ganzen Verhalten nach ein einheitlicher Körper zu sein scheint, auf experimentellem Wege wurde zunächst kein Versuch unternommen, da hiebei beträchtliche Schwierigkeiten zu erwarten sind. Die nachstehend gegebenen Überlegungen dürften sie jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit festlegen.

Bei der Bromierung des Acetaldehyds nach Freundler und Ledru findet man stets in geringer Menge, wenn die Temperatur während der Bromierung zu hoch steigt in größerer und beim Bromieren ohne Kühlung bis zu 80% einer Substanz vom Kp.₁₃ = 147° (Kp.₈ = 140°), die in reinem Zustand beim Abkühlen leicht zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Sie wurde von den Genannten als Tetrabrombutyraldehyd erkannt, welcher dadurch entsteht, daß sich 2 Moleküle des gebromten Aldehyds zu einem Dibromcrotonaldehyd kondensieren; durch Addition von Brom an die Doppelbindung in demselben entsteht daraus Tetrabrombutyraldehyd nach folgenden Gleichungen:



Beim Studium der Chlorierung des Acetaldehyds fand man bekanntlich ein ähnliches Produkt,¹ das jedoch in diesem Falle durch Kondensation (Crotonisation) eines chlorierten mit einem noch unchlorierten Acetaldehydmolekül entsteht und demgemäß zu einem Trichlorbutyraldehyd (Butyrchloral) führt nach den Gleichungen:

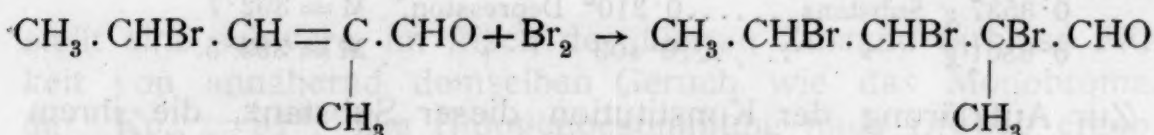
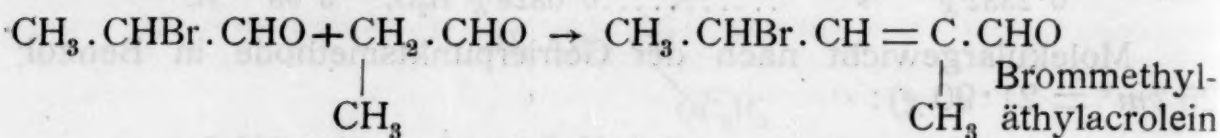


Der merkwürdige Unterschied im Verhalten bei der Chlorierung und Bromierung ist trotz der diesbezüglich von Freundler unternommenen Versuche eigentlich nicht geklärt.

Es war nun naheliegend auf Grund einer den obigen analogen Reaktion die Konstitution des vorliegenden Körpers zu deuten.

¹ Krämer und Pinner, B., 3, 383; B., 8, 1561; Freundler, C. r., 14 684; Bl. (4) 1, 68, 201, 203.

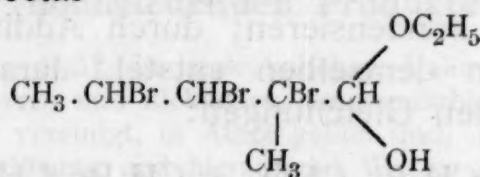
Beim Propionaldehyd kommt nur die Kondensation zwischen einem bromierten und einem unbromierten Aldehydmolekül in Frage, da nur das gar nicht bromierte Molekül die für den einen Bestandteil der obigen Reaktion erforderlichen 2 H-Atome am α -C-Atom noch trägt.



Die früher angeführten Analysenzahlen entsprechen absolut nicht der letztgenannten Formel, liefern aber eine überraschend gute Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß der erwähnte Körper in Form seines Halbacetals vorliegt.

	C	H	Br	M
Gefunden	25.5	3.98	$\begin{Bmatrix} 62.46 \\ 62.32 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 392.7 \\ 393.5 \end{Bmatrix}$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_3$	25.15	3.93	62.5	383.1

Die Annahme, daß dieser Körper, den man als eine Tribromdimethyltetrose bezeichnen kann, unter den gegebenen Bedingungen leicht in sein Halbacetal



übergehen müßte, erscheint nach den Literaturangaben über Entstehung und Eigenschaften der Halbacetale polyhalogener Aldehyde keineswegs willkürlich.¹ Nach dem Vorstehenden dürfte man der Substanz wohl mit einigem Recht die angeführte Formel zuerkennen, solange ihre Konstitution nicht experimentell einwandfrei sichergestellt ist.

Um unsere Erfahrungen auf ein anderes, möglichst verschiedenes Glied der homologen Reihe der aliphatischen Aldehyde auszudehnen, wählten wir zu weiteren Studien die Bromierung des Önanthols.

II. Bromierung des Paraönanthols.

Das Önanthol wurde durch Destillation von Rizinusöl im Vakuum erhalten. $\text{Kp}_{24} = 58^\circ$. Aus 1 kg Rizinusöl wurden ungefähr 145 g Önanthol gewonnen. Zur

¹ Insbesondere Freundler, Bl., (4) 1, 201, über das Halbacetal des Butyraldehyds.

Polymerisation wurden nach Franke und Wozelka¹ einige Blasen Salzsäuregas in, das gut gekühlte Önanthol eingeleitet. Der Paraldehyd erstarrte sofort zu einer schwach gefärbten Krystallmasse; dieselbe wurde in ungefähr der gleichen Menge Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. $Kp_{12} = 201^\circ$. Ausbeute 60 bis 90%.

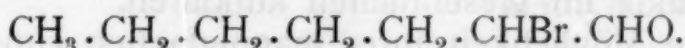
Die Bromierung erfolgte durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf 1 Mol Aldehyd in der beim Propionaldehyd beschriebenen Weise. Zu dem auf -6° gekühlten Paraönanthol wurde langsam unter beständigem Rühren die entsprechende Menge Brom zuge tropft und nach Beendigung mit absolutem Alkohol acetalisiert.

90 g Paraönanthol wurden mit 126 g Brom behandelt. Von dem Reaktionsprodukt der Bromierung waren vor der Acetalisierung 60 g entnommen worden in der Hoffnung, vielleicht das bromierte Paraönanthol zur Krystallisation bringen zu können.² Da die diesbezüglichen Versuche zu keinem befriedigenden Resultat führten, wurde der Rest mit absolutem Alkohol acetalisiert, mehrere Stunden im Eisschrank stehen gelassen, in 2 l Wasser ausgegossen, letzteres dekantiert, das Öl mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde zunächst im gewöhnlichen Vakuum bis 100° erhitzt und hierauf im Hochvakuum destilliert.³ Durch mehrmalige Destillation wurden schließlich erhalten:

25 g einer Substanz vom $Kp.$ 61 bis 62° bei 2 mm,
55 g » » » » 91 » 92 » 1 mm.

Beide Substanzen gingen fast restlos bei den angegebenen Temperaturen farblos über; die höhere Fraktion blieb farblos, die niedere färbte sich allmählich dunkel. Die Summe der beiden reinen Produkte stellt eine Ausbeute von ungefähr 60% der Theorie dar; dieselbe ist als relativ gut zu bezeichnen und insbesondere sogar besser als die bei der Bromierung niederer Aldehyde erzielten Ausbeuten.

Durch die Halogenbestimmung erwies sich die Fraktion vom $Kp._2 = 62^\circ$ als das freie α -Bromönanthol



Wegen der leichteren Zersetzlichkeit desselben zeigt der Bromwert keine besonders gute Übereinstimmung mit dem errechneten, doch schließt die Analyse zusammen mit den Eigenschaften des Körpers (niedrigerer Siedepunkt, leichtere Zersetzlichkeit, vgl. übrigens auch die gegen Ende dieser Arbeit erwähnte Umwandlung dieses Körpers in das α -Oxyönanthol) wohl jeden Zweifel aus.

Halogenbestimmung nach Liebig:

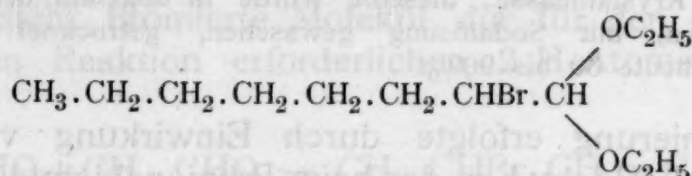
0.3912 g Substanz.....	0.3700 g AgBr,	40.25% Br,
ber. f. $C_7H_{13}OBr$		41.45 »

¹ Monatshefte für Chemie, 33, 349.

² Analog wie beim Parabromisobutyraldehyd; A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205 ff.

³ Bei einem Versuch der Aufarbeitung der Bromierungsprodukte durch Destillation im gewöhnlichen Vakuum war namhafte Zersetzung eingetreten.

Die höhere Fraktion ($Kp_1 = 92^\circ$), die auch vollkommen unzersetzt haltbar ist, erwies sich als das Acetal des α -Bromönanthols:



und lieferte einen gut mit dem berechneten übereinstimmenden Bromwert.

Halogenbestimmung nach Liebig:

0.2028 g Substanz.....	0.1420 g AgBr,	29.8 % Br,
ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}$		29.96 %

Aus den Versuchen ergibt sich demnach, daß die Bromierung des Önanthols nicht nur ebenso glatt verläuft, wie die niederer Aldehyde, sondern vielleicht noch eindeutiger, da — wie man aus der besseren Ausbeute und der geringeren Menge undestillierbarer Rückstände schließen kann — die bei den niederen Aldehyden leicht stattfindenden Kondensationsreaktionen in den Hintergrund treten. Wenn man die Aufarbeitung im Hochvakuum vornimmt, ergeben auch die höheren Siedepunkte der entstandenen Substanzen keine Schwierigkeiten.

Im Vorstehenden wurde die Anwendbarkeit der Methode der Bromierung von Paraldehyd bei tiefen Temperaturen¹ und der Aufarbeitung der erhaltenen Produkte nach der Acetalisierung durch absoluten Alkohol² auf aliphatische Aldehyde im allgemeinen gezeigt und wir konnten in den beiden von uns gewählten Fällen zu den entsprechenden α -Bromacetalen gelangen sowie auch die Natur der Nebenprodukte im wesentlichen aufklären.

Durch die Möglichkeit ihrer mannigfachen Umsetzungen versprechen die erwähnten α -Bromprodukte der Aldehyde eine gewisse Bedeutung; eine der theoretisch einfachsten Umsetzungen, nämlich die Verseifung zu den entsprechenden α -Oxyaldehyden, haben wir im zweiten Teil unserer Arbeit durchgeführt.

Wenn man von den der Zuckergruppe angehörenden Verbindungen absieht und zunächst nur Oxyaldehyde in Betracht zieht, die im Molekül nur je eine Oxy- und Oxo-Gruppe enthalten, so findet man als die am besten und mit der größten Zahl von Gliedern bekannte Gruppe die der β -Oxyaldehyde (Hydracrylaldehyd und die Aldole), wohl wegen der relativ leichteren Zugänglichkeit der Aldole aus einfachen Aldehyden. Erst in neuerer Zeit hat Helferich³ eine Anzahl von γ - und δ -Oxyaldehyden und solche

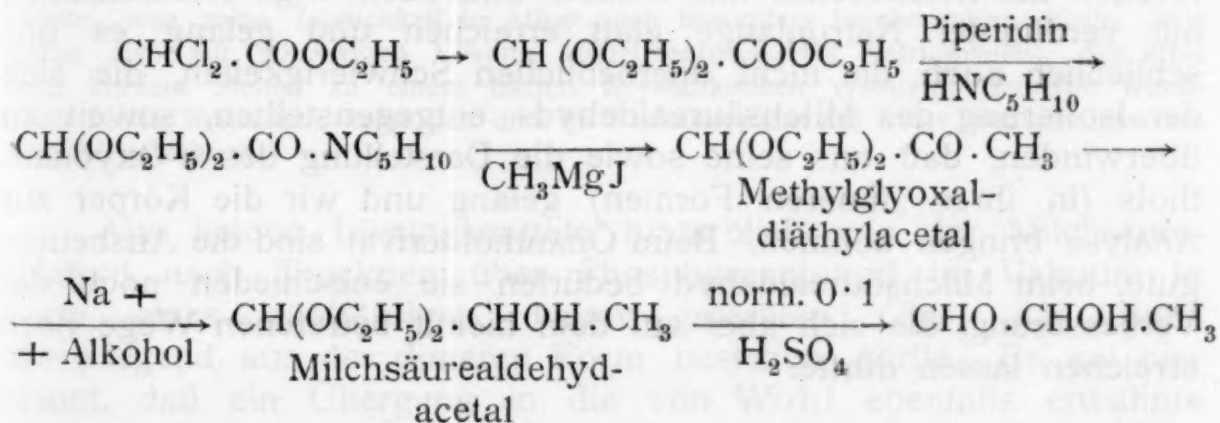
¹ A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205.

² Freundler und Ledru loc. cit: zur Darstellung des Bromacetaldehydacetals.

³ B., 52, 1123, 1800; 54, 930, 2640; 55, 702; 56, 2088; 57, 1911; 53, 1246.

mit noch weiterer Distanz der beiden charakteristischen Gruppen auf allgemeingültige Art durch Ozonidspaltung hergestellt und eingehenden Untersuchungen unterzogen. Von Interesse — namentlich im Hinblick darauf, daß sie die meist charakteristische Gruppe des Zuckermoleküls (die der Oxygruppe benachbarte Oxogruppe) in isolierter Form darstellen — sind jedoch auch die α -Oxyaldehyde. Die Zahl der bekannten Vertreter ist bisher gering;¹ auch stößt ihre Darstellung auf gewisse experimentelle Schwierigkeiten. Am längsten bekannt und auch nach einigen Methoden zugänglich ist der Glykolaldehyd.² Im Jahre 1900 konnte A. Franke³ den α -Oxyisobutyraldehyd aus dem analogen Bromaldehyd darstellen und zum Studium interessanter Umsetzungen heranziehen,⁴ wenn auch seine Isolierung sich nicht als leicht erwies.

Bezüglich des Milchsäurealdehyds dagegen war Nef⁵ noch 1907 zu dem Schluß gekommen, daß derselbe nicht existenzfähig sei, da alle seine Darstellungsversuche mißglückt waren. Im folgenden Jahre versuchte nun A. Wohl ebenfalls zunächst den theoretisch klarsten Weg der Darstellung durch Umsetzung mit wässriger Lauge aus dem α -Bromacetal,⁶ dann mit anderen Agentien unter verschiedenen Versuchsbedingungen; die Darstellung gelang nicht. Wohl arbeitete schließlich die durch nachstehende Formeln gegebene Darstellungsweise aus, die ihn — wenn auch auf etwas umständlicherem Wege — zum Ziele führte:⁷



Wohl konnte den Milchsäurealdehyd darstellen, seine wichtigsten Eigenschaften festlegen und ihn durch einige Derivate charakterisieren. Immerhin scheint diese Darstellungsmethode so langwierig, daß sie praktisch wenig in Betracht kommen dürfte

¹ Glykolaldehyd, Milchsäurealdehyd, α -Oxyisobutyraldehyd.

² Fenton Soc., 67, 775; 71, 375; 75, 575; 87, 817; Fischer und Leuchs, B., 35, 3790; Nef, A., 357, 290.

³ Monatshefte für Chemie, 21, 205 u. 210.

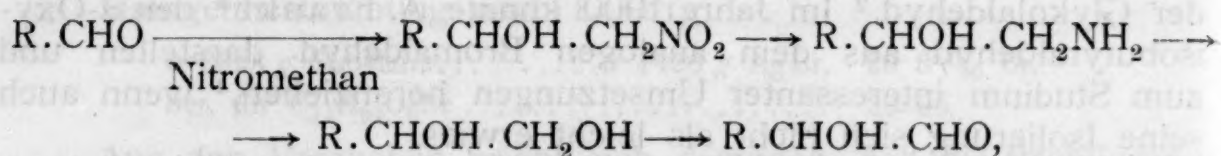
⁴ „ „ „ 21, 1127.

⁵ A., 335, 247.

⁶ Vgl. oben α -Oxyisobutyraldehyd.

⁷ B., 41, 3599 ff.

und tatsächlich sind auch in der späteren Literatur Angaben über den Milchsäurealdehyd höchst spärlich. 1912 unternahmen W. L. Evans und E. J. Witzemann¹ negative Versuche zu seiner Darstellung durch Oxydation von Propylenglykol. Bezüglich einer Andeutung Abderhaldens,² daß er mit der Überführung von optisch aktivem Propylenglykol in aktiven Milchsäurealdehyd beschäftigt sei, konnten wir keine Angaben über den endgültigen Erfolg finden. 1922 erläuterte Pictet³ einen theoretisch möglichen Weg zur Synthese von Oxyaldehyden,



brach aber die Durchführungsversuche als aussichtslos ab.

Nach Ausarbeitung des im ersten Teile unserer Arbeit mitgeteilten Weges zu den α -Bromacetalen der Aldehyde versuchten wir nun in Anlehnung an die A. Franke geglückte Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes aus dem Bromisobutyraldehyd,⁴ einen allgemein gültigen Weg zu ihrer Weiterverarbeitung in die entsprechenden Oxyaldehyde zu finden. Wie im folgenden gezeigt wird, konnten wir den Austausch des Broms gegen Hydroxyl sowie gleichzeitige Verseifung der Acetalgruppe durch einfaches Kochen des Bromacetals mit Wasser und nachherige Neutralisation mit verdünnter Natronlauge glatt erreichen und gelang es uns schließlich auch, die nicht unerheblichen Schwierigkeiten, die sich der Isolierung des Milchsäurealdehyds entgegenstellten, soweit zu überwinden, daß uns seine sowie die Darstellung des α -Oxyönanthols (in ihren dimeren Formen) gelang und wir die Körper zur Analyse bringen konnten. Beim Önantholderivat sind die Ausbeuten gute, beim Milchsäurealdehyd bedürfen sie entschieden noch der Verbesserung, die sich aber auf dem hiemit betretenen Wege noch erreichen lassen dürfte.

III. Darstellung des Milchsäurealdehyds aus α -Brompropionacetal.

Wie oben erwähnt, erzielte Wohl bei allen Versuchen im α -Brompropionacetal das Brom gegen Hydroxyl auszutauschen, ein anderes als das erwartete Ergebnis. »Teils trat vollständige Verharzung ein, teils wurde Bromwasserstoff abgespalten und Acroleinacetal gebildet oder das entstandene Umsetzungsprodukt wurde gleichzeitig — wie bei der Behandlung des Bromdimethylacetals mit Bleihydroxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd — zu

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 34, 1086.

² B., 48, 1853.

³ H., 4, 924.

⁴ L. c.

Acrylsäure oxydiert.« Darum war schließlich die Darstellung auf dem früher erwähnten Umweg ausgearbeitet worden.

Da nach den Erfahrungen Wohls ein Kochen des Bromacetals mit Natronlauge usw. nicht zum Ziele führen konnte, versuchten wir die Umsetzung durch bloßes Kochen mit Wasser zu bewirken.

Nach verschiedenen Vorversuchen, welche ergeben hatten, daß die Isolierung von Milchsäurealdehyd durch Ausäthern aus einer verdünnten wässerigen Lösung ebensowenig gelingt, wie dies beim Glykolaldehyd der Fall ist¹ und auch ein Einengen der wässerigen Lösungen im Vakuum zu große Verluste zur Folge hat, gelangten wir schließlich folgendermaßen zum Ziel:

Gegen 100 g Bromacetal wurden mit nur dem doppelten Gewicht Wasser kurz aufgekocht² und dann mit 0.1 norm. Lauge titriert. Wenn die immer nur in ganz kleinen Portionen (höchstens $\frac{1}{2}$ cm³) zugesetzte Lauge beim Schütteln nach wenigen Minuten nicht mehr verbraucht wird (zirka 750/0 der berechneten Menge), wird mit weiterem Zusatz unterbrochen und ausgeäthert. Ein weiterer Laugenzusatz bis zur völligen Erreichung der berechneten Menge wäre zeitlich unökonomisch; auch vermeidet man so am sichersten einen dem Milchsäurealdehyd schädlichen Einfluß der überschüssigen Lauge; durch das Ausäthern werden die noch bromhaltigen Produkte völlig aus der Lösung entfernt, was sich für die weitere Verarbeitung derselben als sehr vorteilhaft erweist, auch können erstere aus der Ätherlösung wiedergewonnen werden. Oxyaldehyd geht hierbei natürlich keiner verloren. Es hinterbleibt eine neutrale, nicht allzu verdünnte Lösung desselben, die nur noch Natriumbromid enthält; sie hat den intensiven und charakteristischen Geruch des Oxyaldehyds. Wie wir aus den früheren Versuchen wußten, ist er aber daraus auf eine der gewöhnlich üblichen Arten nicht zu gewinnen. Es besteht auch die Vermutung, daß er in der wässerigen Lösung in Form eines Hydrates vorhanden sein könnte, was seine Löslichkeit in Äther noch besonders herabmindern dürfte. Wir fügten also zur wässerigen Lösung soviel entwässertes Natriumsulfat, daß alles nach kurzem Stehen zu einem harten Krystallkuchen erstarrte; derselbe wurde rasch in der Reibschale zerstoßen und im Soxlethapparat mit Äther, beziehungsweise Alkohol extrahiert.³

Aus beiden Lösungsmitteln hinterblieb uns der Milchsäurealdehyd nach Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum in Form eines zähflüssigen, kaum gefärbten Öles, das wohl überwiegend aus der dimeren Form bestehen dürfte. Es sei hier betont, daß ein Übergang in die von Wohl ebenfalls erwähnte

¹ B., 25, 2550.

² Zur Verseifung des Acetals! Wie diesbezügliche Versuche durch Kochen des Acetals mit Wasser bei Gegenwart von gekörntem Marmor ergeben hatten, geht der Austausch des Halogens im Acetal nur äußerst schwer vonstatten; erst nach 40stündigem Kochen war annähernd die Hälfte des Broms umgesetzt. Im freien Aldehyd dagegen erfolgt die Umsetzung sehr glatt, wenn auch nicht ganz vollständig. Das neuerliche Kochen von Lösungen, die schon Oxyaldehyd enthalten (z. B. nach der Titration mit Lauge — auch bei nicht alkalischer Reaktion) ist jedenfalls zu vermeiden, da sie teilweise verharzen.

³ Weniger geeignet erwies sich die Extraktion der Krystallmasse mit warmem absolutem Alkohol; der Oxyaldehyd wird zwar viel leichter gelöst, aber auch Wasser und Natriumsalze gehen in das Lösungsmittel über und wir konnten ihn erst durch Abdestillieren von den Salzen und folgendes sorgfältiges Fraktionieren der Vorläufe anreichern und isolieren, wobei die Destillate noch beträchtliche Mengen davon enthielten, wie ihre Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lösung zeigte.

krystalline Form nicht eintrat.¹ Die Substanz ist mit Wasser mischbar, in größeren Mengen Äther, wenn auch nicht gerade leicht, so doch vollkommen löslich, was vielleicht auch für die oben erwähnte Hypothese der Hydratbildung in wässriger Lösung spricht. Der intensive Geruch haftet dem dicklichen Öl weniger an, was sich wohl dadurch erklärt, daß es im wesentlichen aus der geruchlosen polymeren Modifikation besteht.

Die Elementaranalyse lieferte nachstehende Werte:

0.2746 g Substanz	0.4935 g CO ₂ ,	49.01% C
0.2746 g "	0.1901 g H ₂ O,	7.75 H;
ber. für C ₃ H ₆ O ₂		48.62 C
" "		8.17 H.

Ohne Schwierigkeit konnten wir das Osazon erhalten, dessen Schmelzpunkt nach einfacher Reinigung mit dem in der Literatur angegebenen von 145° identisch gefunden wurde. Die Verbindung hatte übrigens bereits bei den vorbereitenden Versuchen gute Dienste zur annähernden Orientierung über die in den einzelnen Fraktionen vorhandenen Mengen von Milchsäurealdehyd geleistet; war daneben noch Bromaldehyd vorhanden, so bildeten sich auch harzige, braunrote Klumpen, von denen das Osazon jedoch durch geeignetes Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol leicht gereinigt werden konnte, so daß es stets den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0.2648 g Substanz....	49.8 cm ³ Stickstoff (b = 747.3 mm, t = 13°)...	22.06% N;
ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₄		22.2 " .

Das von Wohl ebenfalls beschriebene Phenylhydrazon konnten wir trotz Wiederholung des Versuches in der von ihm angegebenen Weise nicht erhalten; es entstand immer gleich die Fällung des Osazons; vielleicht liegt der Grund darin, daß wir nicht mehr genügend Substanz hatten, um von einer frisch im Vakuum destillierten und dadurch depolymerisierten ausgehen zu können. Im andern Falle wirkt das Phenylhydrazin in großem Überschuß auf die nur geringen Mengen monomeren Aldehyds in der Lösung, so daß gleich zweifache Substitution eintritt. Eine andere Erklärung hierfür können wir derzeit nicht finden.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, die wir mit einer kleinen Substanzmenge versuchten, erfolgte sichtlich teilweise Veränderung, was mit der in der Literatur erwähnten Umlagerung

¹ Erwähnt sei in diesem Zusammenhang vielleicht das Verhalten des polymeren Acetoin, das — einmal mit Äther in Berührung gewesen — nie wieder zur Krystallisation zu bringen ist. B., 23, 2424; B., 40, 4337; Bergmann, A., 436, 176.

in Acetol übereinstimmt; der angenehme süßliche Geruch verwandelt sich in einen brenzlichen, auch trat geringe Zersetzung ein.

Die Substanz reduziert bereits nach wenigen Augenblicken in der Kälte Fehling'sche Lösung und ebenso ammoniakalische Silberlösung zu schönen Silberspiegeln. Ihr Reduktionswert gegenüber einer auf Glukose eingestellten Fehling'schen Lösung wurde bestimmt. Es wurden so genau als möglich einige Kubikzentimeter einer einprozentigen Lösung des Milchsäurealdehyds hergestellt. Sie wurde zu heißer Fehling'scher Lösung aus einer Bürette zuge tropft und so gut als möglich auf Verschwinden der blauen Farbe titriert. Ein scharfer Endpunkt konnte jedoch nicht beobachtet werden, da beim Zufließen der Aldehydlösung zur fast ausreduzierten heißen Fehling'schen Lösung Braunfärbung eintritt.

20 cm^3 Fehling'sche Lösung (entsprechend 0.116 g Glukose) verbrauchten gegen 15 cm^3 der Aldehydlösung (Gehalt zirka 0.15 g); da nach Wohl das Reduktionsvermögen der gleichen Gewichtsmenge Milchsäurealdehyd ungefähr 92% von dem der Glukose entspricht, hätte obige Titration nach Zusatz von 12.7 cm^3 beendet sein sollen. Unter den vorhin erwähnten Umständen dürfte die Abweichung erklärlich sein.

IV. Versuch der Überführung des Dibrompropionaldehydacetals in Brenztraubenaldehyd.

Analog der Verseifung des Monobromacetals, bei der es durch dreistündiges Kochen mit reinem Wasser gelang, die Alkoholgruppen abzuspalten und das Brom gegen Hydroxyl auszutauschen, wodurch man zum Milchsäurealdehyd gelangt, sollte man vom Dibrompropionacetal zum Brenztraubenaldehyd gelangen können.

Es wurden daher 20 g Dibromacetal mit 200 cm^3 Wasser am Rückflußkühler gekocht; nach 4 Stunden wurde das umgesetzte Brom sowohl durch Fällung als auch durch Titration zu 3.40% des vorhandenen gefunden

nach 8 Stunden	zu 4.80%
» 12 »	» 6.3 ,
» 24 »	» 11.7 ;

das Öl war nicht verschwunden; es hatte sich gezeigt, daß die Verseifung des Dibromacetals ungleich langsamer und schwerer vonstatten geht als die des Monobromacetals. Da dies unter anderem vielleicht auch seiner und des Dibromaldehyds geringerer Löslichkeit in Wasser zuzuschreiben sein könnte, setzten wir vor dem Weiterkochen 20 cm^3 Äthylalkohol zu, um die Löslichkeit der Bromderivate zu vergrößern; nach weiteren 24 Stunden Kochen, zusammen also nach 48 Stunden wurden 28.80% des Broms gefunden und nach 100 Stunden 73.30%. Aus letzteren Zahlen ist wohl ein merkliches Zunehmen der Umsetzungsgeschwindigkeit nach Zugabe des Alkohols zu ersehen,¹ doch erfolgt der Austausch immer noch sehr langsam. Nach hundertstündigem Kochen wurde mit 0.1 norm. Natronlauge neutralisiert, im Schacherlapparat ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt; Rückstand (ein dickes, rötlichbraunes Öl) 5 g. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte und mit Phenyl-

¹ Bei einem zweiten Versuch, bei dem von Anfang etwas Äthylalkohol zugesetzt worden war, waren nach hundertstündigem Kochen 96.80% des angewandten Broms in der Lösung zu finden.

hydrazin konnte daraus das Osazon des Brenztraubenaldehyds vom Fp. 145° erhalten werden, woraus sich ergab, daß derselbe einen nennenswerten Teil des Öles ausmachen dürfte. Da das Öl aber noch halogenhaltig und durch das lange Kochen auch dunkel gefärbt war, bot die geringe Menge keine Aussicht auf Erfolg zu seiner Reindarstellung.

Aus den Versuchen zum Austausch der Bromatome im Dibromacetal ergibt sich, daß derselbe wesentlich schwerer als beim Monobromacetal vor sich geht. Aus dem in reichlicher Menge erhaltenen Osazon darf man wohl im gegebenen Falle (obwohl dieses Osazon dem Milchsäurealdehyd, Acetol und Brenztraubenaldehyd gemeinsam ist) auf die Bildung des letztgenannten schließen, wenn wir ihn auch nicht in analysenreine Form bringen konnten.

V. α -Oxyönanthol aus Bromönanthol oder seinem Acetal.

Analog den oben mitgeteilten Versuchen zur Darstellung des Milchsäurealdehyds aus dem Brompropionacetal wurden 7 g Bromönantholacetal am Rückflußkühler mit 70 cm³ Wasser 3 Stunden gekocht. Die Ölschicht verschwand nicht. Hierauf wurde der ganze Kolbeninhalt in eine Stöpselflasche gebracht und mit 0.1 norm. Lauge und Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch der Lauge trat zuerst momentan ein, später immer langsamer. Statt der berechneten 26.2 cm³ wurden 25.4 verbraucht, was einer Umsetzung von 97% entsprach. Nach dem Kochen war unter der wässrigen Schicht ein schweres Öl. Im Verlauf des Zusatzes der Lauge trübten sich Wasserschicht und Öl und am Ende war die wässrige Lösung wieder klar, darauf schwamm eine butterartige Masse. Dieselbe wurde abfiltriert und am Filter mit Wasser gewaschen. Die wässrige Lösung wurde erschöpfend ausgeäthert; nach Abdunsten des Äthers hinterblieb so gut wie kein Rückstand. Die am Filter befindliche Masse wurde in Äther gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Die zurückbleibende halbfeste Masse wurde mit etwas Petroläther angerührt; es bildeten sich augenblicklich schön weiße, krystallinische Blättchen, die durch eine Glasnutsche filtriert und mit Petroläther gewaschen wurden. Im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet, zeigten sie einen unscharfen Schmelzpunkt knapp ober 100°. Aus dem Petroläther blieb beim Abdunsten eine geringe Menge Öl zurück, die einen Bromgehalt von 15.6% aufwies. Da sich auch die weißen Kryställchen als nicht ganz halogenfrei erwiesen, wurden sie nochmals mit warmem Petroläther behandelt und wie vorhin getrocknet. Ausbeute 4 g.¹

Die Elementaranalyse ergab:

0.1365 g Substanz	0.3240 g CO ₂ ,	64.74% C,
0.1365 g „	0.1311 g H ₂ O,	10.75 H;
ber. für C ₇ H ₁₄ O ₂		64.6 C,
„ „ „		10.77 H.

Der in kleinen Blättchen krystallisierte Oxyaldehyd ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und Chloroform, noch weniger in Bromoform, Benzol, Eisessig, geschmolzenem Phenol und praktisch unlöslich in Petroläther und Wasser.

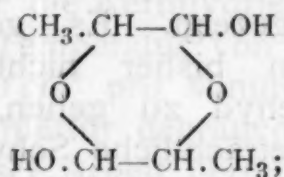
In etwas Alkohol-Wasser am Wasserbad gelöst und mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, bilden sich aus dem Oxyönanthol nach kurzem Stehen orangerote Öltropfen.

¹ Bei einem anderen Versuch mit 15 g Bromacetal wurden in genau derselben Weise 8 g erhalten, so daß die Ausbeute vollkommen der theoretisch möglichen entspricht.

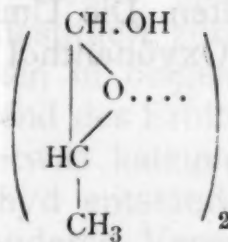
Eine in Bromoform versuchte Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode lieferte einen mit dem doppelten Molekulargewicht gut übereinstimmenden Wert, doch konnten wir ihr keine Bedeutung beimessen, da bei weiterer Zugabe von Substanz sich diese zwar noch löste, nahe ober dem Gefrierpunkt aber bereits sichtlich wieder auskrystallisierte. Wir nahmen daher eine Bestimmung der Siedepunktserhöhung in Chloroform ($15 \text{ cm}^3 = 22.35 \text{ g}$) vor:

0.0913 g Substanz.....0.06° Erhöhung.....M = 264.2
 dazu noch 0.0755 g Substanz, zusammen also
 0.1668 g Substanz.....0.12° Erhöhung.....M = 241.3
 ber. für $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2)_2$ » = 260.

Die Krystalle stellen demnach die dimere Form des α -Oxy- α -nanthols dar; das Auftreten derselben ist nach den bekannten Erfahrungen am Milchsäure-, beziehungsweise α -Oxyisobutyraldehyd¹ nicht überraschend. Die Oxyaldehyde scheinen überhaupt ein gewisses Polymerisierungs- oder Isomerisierungsbestreben zu haben, das sich bei den verschiedenen Arten verschieden äußert. α -Oxyaldehyde gehen spontan in die dimere Form über, für die Wohl die folgende zweimal halbacetalartige Ringformel vorgeschlagen hatte²



in der neueren Literatur wird gewöhnlich die folgende Formulierung Bergmanns³ vorgezogen:



Die Aldole lassen sich ebenfalls leicht zu den dimeren Paraldolen polymerisieren, die sogar bisweilen im Dampfzustand noch bestehen können.⁴ Die γ - und δ -Oxyaldehyde liegen nach Helferich⁵ und Auwers⁶ in einem Gleichgewichtsgemisch von überwiegend Cyclo- (Lactal-) gegen geringe Menge der offenen Form

¹ Wohl, beziehungsweise Franke l. c.

² Vgl. Wohl und Neuberg, B., 33, 3097.

³ B., 54, 2150; A., 436, 173.

⁴ L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 21, 80.

⁵ L. c.

⁶ B., 56, 1672.

vor. Erst der von Helferich dargestellte 1,9-Oxyaldehyd besitzt überwiegend die offene Kettenstruktur.

Ebenso wie vom Bromönantholacetal kann man natürlich vom freien Bromönanthol direkt zum Oxyaldehyd gelangen; da uns dasselbe ebenfalls zur Verfügung stand, titrierten wir einfach 1 cm³ (= ungefähr 1.2 g) in einer Stöpselflasche unter stetem Schütteln mit 0.1 norm. Lauge; der Verbrauch an Lauge entspricht fast dem berechneten, die Erscheinungen sind dieselben wie bei der Darstellung aus dem Acetal und der Oxyaldehyd wird in gleich guter Ausbeute erhalten. Natürlich kann man auch Gemische von Aldehyd+Acetal (nach dem für das Acetal nötigen Aufkochen mit Wasser!) verarbeiten, was wir ebenfalls mit gutem Erfolg versuchten.

Zusammenfassung.

Es wurden durch direkte Bromierung der Paraldehyde bei tiefer Temperatur, nachherige Acetalisierung und Aufarbeitung der Acetale das Mono- und Dibrompropionacetal sowie das freie α -Bromönanthol und sein Acetal dargestellt und auch die Nebenprodukte der Bromierung untersucht; damit wurde die allgemein gute Eignung dieser von der Darstellung des Bromacetaldehydacetals bekannten Methode für die Darstellung der α -Bromderivate aliphatischer Aldehyde gezeigt. Es gelang, aus den so erhaltenen Produkten den bisher nicht geglückten einfachsten Weg zum Milchsäurealdehyd zu gehen, wobei allerdings dessen Isolierung auf nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten stößt und die Ausbeuten noch als schlechte bezeichnet werden müssen. Ferner wurde die Umsetzung des Dibrompropionacetals zum Brenztraubenaldehyd versucht und scheinbar derselbe auch — allerdings nur in unreinem Zustande — erhalten. Die Umsetzung des Bromönanthols oder seines Acetals zum α -Oxyönanthol gelang glatt.

Über das Verhalten von Aldehydacetalen bei der Hydrierung

nach Sabatier und Senderens

(Bildung von Äthern aus Acetalen)

Von

Fritz Sigmund und Gerhard Marchart

Aus dem analytischen Laboratorium der Universität Wien¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Im Verlaufe von Versuchen, aromatische Aldehyde in Form ihrer Acetale durch Hydrierung nach Sabatier und Senderens in die entsprechenden hydroaromatischen Aldehydacetale überzuführen, konnte zunächst bei Benzaldehyddiäthylacetal beobachtet werden, daß unter den gewählten Bedingungen Kernhydrierung nicht eintritt. Die Reduktion wurde mit fein verteiltem Nickel als Katalysator im allgemeinen unter den für die Kernhydrierung von Estern optimalen Bedingungen² bei einer Temperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 80 bis 120 cm³ pro Minute ausgeführt. Über einige Verbesserungen an der hierfür gebräuchlichen Apparatur wird im experimentellen Teile dieser Arbeit berichtet.

Bei der Destillation des Hydrierungsproduktes von Benzaldehyddiäthylacetal wurde neben einer geringen Menge hochsiedender Substanz im wesentlichen Toluol und Äthylalkohol erhalten. Das Acetal gelangte stets frisch destilliert zunächst in Dampfform über den Katalysator; nach dem ersten in obigem Sinne verlaufenen Versuch wurde ihm außerdem während des Erhitzens in dem dem Reduktionsrohr vorgelegten Kolben etwas kalzinierte Soda zur Neutralisation etwa aus Spuren Benzaldehyd entstandener Benzoësäure zugesetzt, nachdem durch einen besonderen Versuch festgestellt worden war, daß es bei dieser Behandlung unverändert bleibt. Bei weiteren Hydrierungsversuchen, bei denen überdies das Acetal zur Vermeidung andauernden Erhitzens aus einer Bürette tropfenweise in das Rohr gelangte, zeigte sich ein merklich geänderter Verlauf seiner Hydrierung. Neben Äthylalkohol und einer kleinen Menge anscheinend aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde in wesentlich größerer Menge ein höhersiedendes Produkt von starkem Geruch

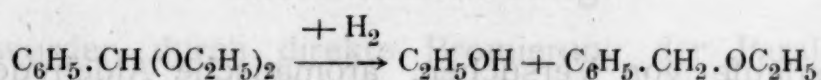
¹ Herrn Prof. Dr. A. Franke, dem Vorstand des analytischen Universitätslaboratoriums, fühlen wir uns für das Interesse und die wertvolle Unterstützung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, zu großem Dank verpflichtet.

² Sabatier und Murat, C. r. 154, 922.

Franke und Sigmund, M. 46, 61, 1925.

erhalten, das nach wiederholter Destillation zwischen 185 bis 187° übergang. Die Substanz erwies sich bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beständig und wurde auch beim Kochen mit Lauge nicht verändert. Die aus den Analysenwerten berechnete Formel ließ das Vorliegen eines Körpers mit einem Sauerstoffatom im Molekül voraussehen, die Beständigkeit des Produktes die Anwesenheit eines Äthers. Der naheliegende Vergleich mit Benzyläthyläther ergab Übereinstimmung von Siedepunkt und Analysenwerten, eine weitere Bestätigung für die Identität mit dem genannten Äther wurde durch die Äthoxylbestimmung erbracht.

Unter den gewählten Hydrierungsbedingungen ist somit das Benzaldehyddiäthylacetal unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen und Abspaltung eines Moleküls Äthylalkohol im Sinne der Gleichung:



in Benzyläthyläther übergegangen, der zu 45% der berechneten Menge resultierte.

Hydrierungsversuche bei Rohrtemperaturen von 160°, 170° und 190° unter sonst gleichbleibenden Bedingungen lieferten stets schlechtere Ausbeuten an Benzyläthyläther, so daß die Temperatur von 180° für die weiteren Versuche beibehalten wurde.

Das Auftreten von Toluol bei den ersten Versuchen sowie in der Folge die Bildung eines im Kerne nicht hydrierten Äthers gab zu einer Überprüfung des Katalysators auf seine Wirksamkeit zur Kernhydrierung Anlaß, wobei er sich zur Hydrierung von Benzol und Toluol unfähig erwies. Als daraufhin Benzaldehyddiäthylacetal in einer analogen Versuchsreihe über einen frisch bereiteten Katalysator geleitet wurde, konnten dieselben eben beschriebenen Erscheinungen beobachtet werden, nach anfänglicher Zersetzung in Toluol und Alkohol die Bildung von Benzyläthyläther neben Äthylalkohol. Der Katalysator scheint somit die Fähigkeit zur Kernhydrierung unter den gegebenen Verhältnissen zu verlieren. Der Reaktionsverlauf im Sinne der Ätherbildung, wie durch Versuche festgestellt wurde, tritt ein, wenn eine Menge von etwa 30 g Benzaldehyddiäthylacetal darüber geleitet wurde.

Die im Zusammenhang mit ähnlichen Hydrierungsversuchen gemachte Beobachtung Skita's¹ über das wesentlich verschiedene Verhalten von Derivaten des Benzaldehydes im Gegensatz zu den des Phenylacetaldehydes bei der Hydrierung ließ unter den gleichen Bedingungen für ein Acetal dieses Aldehydes einen anderen Reaktionsverlauf möglich erscheinen.²

¹ Ber. 48, 1685 bis 1698.

² Siehe auch eine Mitteilung von T. Kariyone und Y. Kimura (C. 30. III. 1927, I., 1825) über katalytische Hydrierung von Acetalen mit Pd-Mohr, die erst nach Abschluß dieser Arbeit erschien.

Die analog geleitete Hydrierung des Phenylacetaldehyddimethylacetals lieferte jedoch gleichfalls Phenyläthylmethyläther mit einer Ausbeute von 50% neben Methylalkohol. Ein unterschiedliches Verhalten zu Benzaldehyddiäthylacetal konnte nur insofern beobachtet werden, als hier wie auch in anderen Fällen keine anfängliche Spaltung in Kohlenwasserstoff und Alkohol, sondern die Ätherbildung sofort und auch dann eintrat, wenn der benützte Katalysator auf Benzaldehyddiäthylacetal noch spaltend wirkte.

Zur Feststellung, wie sich ein rein aliphatisches Acetal unter den gleichen Umständen verhält, wurde Önantholdiäthylacetal hydriert. Auch hier konnte im ersten Versuch mit einer Ausbeute von 61% der Theorie Heptyläthyläther neben Äthylalkohol erhalten werden.

Die bisherigen Ergebnisse zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen der katalytischen Hydrierung eine Überführung aromatischer in kernhydrierte Acetale nicht durchführbar ist.¹ Wohl aber ließen sie es als wahrscheinlich erscheinen, daß dem bei den beschriebenen Bedingungen stets gleichartigen Reaktionsverlauf einer scheinbar pyrogenetischen Abspaltung eines Moleküls Alkohol aus Acetalen unter katalytischer Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff zur Bildung der zugehörigen gesättigten Äther eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Es schien daher nicht uninteressant, dies durch weitere Versuche festzustellen.

Über eine ähnlich verlaufene Reaktion von Acetalen unter intramolekularer Abspaltung eines Moleküls Alkohol und Bildung ungesättigter Derivate (Enoläther) wurde von Claisen² berichtet. Die Beobachtung, daß das Acetal des Acetessigesters, der Diäthoxybuttersäureester schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig in Alkohol und Äthoxycrotonsäureester zerlegt wird, bildete den Ausgangspunkt für seine Untersuchungen, wie weit diese Reaktion auch bei anderen Acetalen und unter Anwendung alkoholentziehender Mittel stattfindet. Claisen fand, daß bei Acetalen von Beta-Ketonsäureestern und Beta-Ketonen die Alkoholabspaltung am leichtesten, schon beim bloßen Destillieren eintritt. Weniger leicht bei Acetalen anderer Ketonsäuren und Ketone, wie bei dem Acetal des Brenztraubensäureesters, Acetophenons und Acetons, die in diesem Sinn entweder durch längeres Erwärmen mit geeigneten Katalysatoren oder erst im Gemisch mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, beziehungsweise Phosphorpentoxyd und Pyridin oder Chinolin reagieren. Die Alkoholabspaltung aus den Acetalen aliphatischer Aldehyde, wie aus Acetaldehyddiäthylacetal unter Bildung von Vinyläthyläther, konnte nur durch längeres Erhitzen mit Phosphorpentoxyd und Chinolin erreicht werden.

¹ Über weitere Versuche in dieser Hinsicht wird gesondert berichtet werden.

² Ber. 29, 1006. Ber. 31, 1019.

Für die Umwandlung von Benzaldehyddiäthylacetal in Benzyläthyläther kommt die intermediäre Bildung eines ungesättigten Äthers im Sinne der von Claisen bewirkten Reaktion mangels eines Wasserstoffatoms an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom nicht in Betracht. Bei den anderen untersuchten Acetalen kann die Möglichkeit einer solchen Reaktion vor dem katalytischen Eintritt von Wasserstoff in die Doppelbindung wohl angenommen werden. Die Isolierung etwa entstehender ungesättigter Produkte bei Abwesenheit von Wasserstoff ist einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

Aus den bereits angeführten und den folgenden Versuchen ergibt sich aber, daß unter den gewählten Bedingungen, die im Vergleich mit der von Claisen angewandten Methode als relativ mild bezeichnet werden können, die Alkoholabspaltung auch aus Aldehydacetalen ziemlich leicht und mit guten Ausbeuten an den entsprechenden Äthern zu erreichen ist.

Dies bestätigen für Acetale gesättigter Aldehyde die weiteren Versuche unter stets gleichartigen Umständen:

Önantholdi-*n*-propylacetal liefert mit einer Ausbeute von 64% der Theorie den Heptyl-*n*-propyläther neben Propylalkohol. Mit gleicher Ausbeute wurde aus dem Diisobutylacetal des Önanthols der noch nicht bekannte Heptylisobutyläther erhalten. Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal ging zu 80% in Phenyläthyl-*n*-propyläther über, der auf diese Weise zum ersten Mal dargestellt wurde.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt in den einfachen und mit guten Ausbeuten verlaufenden Darstellungsmethoden der als Ausgangsmaterial dienenden Acetale. Für die Gewinnung des Benzaldehyd- und Zimtaldehyddiäthylacetals wurde mit Erfolg nur die glatt verlaufende, von Claisen empfohlene Reaktion mit Orthoameisensäureester¹ angewandt; während in diesen Fällen die von E. Fischer² vorgeschlagene Acetalisierung mit absolut alkoholischer einprozentiger Salzsäure versagte, lieferte sie alle anderen Acetale mit oft beinahe quantitativer Ausbeute, obwohl ihre Trennung von den Resten unveränderten Aldehydes nur durch fraktionierte Destillation, ohne Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat durchgeführt wurde. Durch sinngemäße Anwendung dieses vorzüglichen Verfahrens konnten auch die bisher nicht bekannten *n*-Propylacetale des Önanthols und Phenylacetaldehydes sowie das Önantholdiisobutylacetal dargestellt werden.

Als Beispiel für ein Acetal eines ungesättigten Aldehydes wurde das Zimtaldehyddiäthylacetal hydriert und dabei ein im wesentlichen anderer Reaktionsverlauf festgestellt.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde als Hauptmenge eine niedrigsiedende Fraktion erhalten, die zu etwa

¹ Ber. 29, 1008; 31, 1016; 40, 3903; siehe Experimenteller Teil, p. 20.

² Ber. 30, 3053; 31, 1990; siehe Experimenteller Teil, p. 15.

zwei Dritteln aus Äthylalkohol und einem Drittel aus Toluol bestand. Als einheitliche Fraktion konnten weiters 1.5 g einer zwischen 220 bis 222° übergehenden Flüssigkeit abgetrennt werden. Diese erwies sich im Gegensatz zu Zimtaldehyd und dessen Acetal bei der Einwirkung einer Lösung von Brom in Chloroform als gesättigt. Sie wurde durch Siedepunkt, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als Phenyl-*n*-propyläthyläther identifiziert, über den Erbera¹ berichtet.

Während bei allen anderen Versuchen die Menge des der Hydrierung zugeführten Acetals mit unwesentlichen Verlusten in Form von Hydrierungsprodukten zurückgewonnen wurde, ergab sich hier ein auffallendes Manko von beinahe 50%. Dieser Umstand im Zusammenhange mit der Art der erhaltenen Produkte läßt vermuten, daß der größte Teil des Zimtaldehydacetals unter Wasserstoffanlagerung zunächst in Toluol und Acetaldehyddiäthylacetal und dieses weiterhin in Alkohol und Diäthyläther gespalten wurde, wobei der letztere trotz guter Kühlung vermutlich mit dem abströmenden Wasserstoffüberschuß entwich. Diese Auslegung des Reaktionsverlaufes mag ihre Stütze durch eine Mitteilung Van Marle's und B. Tollens'² über eine ähnliche Spaltung des Zimtaldehydes bei seiner Kondensation mit Formaldehyd unter Einwirkung von CaO finden. Es spaltet sich dabei unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und Acetaldehyd, welcher sich sodann mit Formaldehyd zu Pentaerythrit kondensiert.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Benzaldehyddiäthylacetals nach Claisen.

Alle Versuche, dieses Acetal nach der von E. Fischer³ vorgeschlagenen Methode darzustellen, führten zu so ungünstigen Ausbeuten, daß diese Arbeitsweise aufgegeben und die Herstellung des Benzaldehyddiäthylacetals nach Claisen⁴ durchgeführt wurde.

Im Sinne der von ihm gegebenen Vorschrift wurden aus einer Mischung von 37.5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester (Merck) und 49 g absolutem Äthylalkohol unter Zusatz von 0.75 g feingepulvertem Ammonchlorid nach wiederholter Destillation 62 g analysenreines Acetal vom Kochpunkte 217 bis 223° (korr.) erhalten, welche Menge einer Ausbeute von 97% der Theorie entspricht.

Versuche, dieses äußerst elegante Verfahren noch dadurch zu vereinfachen, daß das nach dem Abdestillieren von Alkohol und

¹ Gaz. chim. it. 16, 314.

² Ber. 36, 1347.

³ Ber. 30, 3053.

⁴ Ber. 29, 1008.

Ameisensäureester bis 80° und nach dem Filtrieren von dem Ammonchlorid, verbliebene Produkt sofort ohne Zusatz von Wasser und Äther der Fraktionierung unterworfen wird, ergaben ungünstigere Ausbeuten an reinem Acetal.

Zur Analyse wurde von der Fraktion 217 bis 219° genommen, sie ergab folgende Werte:

0.1166 g Substanz gaben 0.3125 g CO₂ entsprechend 73.09% C.

0.1166 g " " 0.0920 g H₂O " 8.83% H.

Ber. für C₁₁H₁₆O₂: C 73.28, H 8.95%.

Kernhydrierungsversuche mit Benzaldehyddiäthylacetal.

Zum Zwecke der Gewinnung des Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetals wurde das nach der obigen Methode dargestellte Benzaldehyddiäthylacetal zur vollständigen Hydrierung nach Sabatier und Senderens mit Wasserstoff bei 180° über feinverteiltes Nickel geleitet. Hierzu wurde der im wesentlichen nach den Angaben von Henle¹ und Skita² gebaute, jedoch mit den von Franke und Sigmund³ angegebenen Verbesserungen versehene Apparat benützt; die Reduktion des Katalysators geschah wie dort angegeben. Von geringfügigen apparativen Verbesserungen sei erwähnt, daß der einem Druckzylinder entnommene Wasserstoff zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit durch ein innerhalb der Grenzen 14 bis 217 cm³ pro Minute wiederholt geeichtes Strömungsmanometer geleitet wurde. Zur Vermeidung von Stößen im Strömungsmesser erwies es sich als notwendig, die Röhren der Waschflaschen am unteren Ende zu Spitzen auszuziehen. Um eine etwaige Zersetzung des Acetales durch Spuren mitgerissener Schwefelsäure zu verhindern, wurde der Wasserstoff vor dem Eintritt in den Apparat durch ein mit kalzinierter Soda und Glaswolle gefülltes U-Rohr geleitet.

Während der ersten Hydrierungsversuche wurde die zur Hydrierung gelangende Substanz in einem dem Rohre vorgelegten Kolben auf 180° erhitzt und von dem durchstreichenden Wasserstoff in Dampfform über den Katalysator geführt.

Bei weiteren Versuchen erwies es sich zur Messung der angewandten Substanzmenge als zweckmäßiger, die Substanz aus einer Bürette durch einen Vorstoß in das Rohr tropfenweise einfließen zu lassen. Dadurch ließ sich auch das langandauernde Erhitzen des Acetales vermeiden.

Zur Aufnahme des hydrierten Produktes wurde statt des Absaugkolbens eine etwa 100 cm³ fassende graduierte Birne mit seitlichem Ansatz und Ablasshahn verwendet, die durch ein herumgewundenes Bleirohr gekühlt wurde.

¹ Anl. f. d. org. Präp. Praktikum.

² A. Skita: „Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.“ Stuttgart 1912.

³ Franke und Sigmund, Monatshefte für Chemie 46, 64 f.

Für die im folgenden besprochenen Versuche wurde das Rohr auf 180° gebracht, da sich diese Temperatur für die Kernhydrierung von Estern als optimal erwiesen hat.¹

1. Hydrierung.

Angewandt: 13 g (14 cm^3) Benzaldehyddiäthylacetal. Wasserstoffstrom 70 bis 80 cm^3 pro Minute, entsprechend einem zirka 15fachen Wasserstoffüberschuß. Temperatur des Heizbades (Paraffin) für das Substanzgefäß 180° . Dauer des Prozesses 13 Stunden. In der Vorlage hatten sich 10 g einer Flüssigkeit gesammelt, bei deren Destillation folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. Fraktion: 74.5 bis 150° (Siedebeginn 74.5°)..... 6 g.
2. Fraktion: unter 195° 4 g.

Das höhersiedende Produkt hatte einen äußerst intensiven und anhaftenden an Hexahydrobenzoesäureäthylester erinnernden Geruch.

Die reichliche Menge niedrigsiedenden Vorlaufes ließ auf eine weitgehende Spaltung des Acetales schließen, welche möglicherweise durch Spuren Säure (Benzoësäure aus Benzaldehyd) bewirkt wurde, und es schien zweckmäßig, bei den folgenden Hydrierungen dem Acetal etwas feingepulvertes, kalziniertes Natriumcarbonat zuzusetzen, vorerst aber sein Verhalten beim Erhitzen mit diesem zu überprüfen.

5 g Benzaldehyddiäthylacetal wurden mit feinstgepulvertem kalziniertem Natriumcarbonat 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und destilliert. Das Acetal zeigte einen unveränderten Kochpunkt von 217 bis 223° mit geringem Vor- und Nachlauf und hat also dieser Behandlung standgehalten.

2. Hydrierung

(unter Zusatz von feingepulvertem kalziniertem Natriumcarbonat). Angewandt: 6.5 g (7 cm^3) Benzaldehyddiäthylacetal. Wasserstoffstrom 70 bis 80 cm^3 pro Minute. Rohr- und Heizbadtemperatur wie bei der ersten Hydrierung. Dauer 8 Stunden 30 Minuten. Erhalten: 5 g Produkt.

Destillation.

1. Fraktion: 75 bis 150° 3 g.
2. Fraktion: unter 195° 2 g.

Bei einer weiteren Hydrierung wurde unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Substanz rascher über den Katalysator geleitet. Bei der Destillation des in der Vorlage gesammelten Produktes ergaben sich nachstehende Fraktionen:

1. Fraktion: unter 130° (Hauptmenge 74 bis 75°).
2. Fraktion: bis 195° (Hauptmenge 185 bis 195°).

Die Menge der höhersiedenden Fraktion (185 bis 195°) hatte jedoch gegenüber den früheren Versuchen eine bedeutende Zunahme erfahren.

Bei den drei weiteren Versuchen ließen wir, um ein andauerndes hohes Erhitzen des Acetales zu vermeiden und die der Hydrierung zugeführte Substanzmenge jedesmal genau bestimmen zu können, die Substanz aus der Bürette zutropfen.

1. Hydrierung.

Substanzzufuhr: 2.2 cm^3 pro Stunde. Wasserstoffstrom 120 cm^3 pro Minute. Rohrtemperatur 180° . Dauer 4 Stunden 30 Minuten. Angewandte Menge Benzaldehyddiäthylacetal: 9.4 g (10 cm^3).

¹ Sabatier und Murat, C. r, 154, 922.

Franke und Sigmund, l. c.

Destillation.

1. Fraktion: 76 bis 84° (aufgefangen bis 100°).
2. Fraktion: 100 bis 180° (konstantes Steigen, wenige Tropfen).
3. Fraktion: 185 bis 195° 5g.

Rückstand im Kolben über 205°.

Bei der Rektifikation der 3. Fraktion wurde noch ein geringer bis 180° übergehender Vorlauf erhalten, die Hauptmenge destillierte von 185 bis 187° (korr.).

2. Hydrierung.

Substanzzufuhr: 2·8 cm³ pro Stunde. Wasserstoffstrom: 120 cm³ pro Minute. Rohrtemperatur 180°. Dauer: 3 Stunden. Angewandt: 8 g (8·5 cm³) Benzaldehyddiäthylacetal.

3. Hydrierung.

Substanzzufuhr: 3·2 cm³ pro Stunde. Wasserstoffstrom: 120 cm³ pro Minute. Rohrtemperatur 180°. Dauer: 6 Stunden. Angewandt: 18 g (19·3 cm³) Benzaldehyddiäthylacetal.

Die bei diesen Versuchen angesammelten Hydrierungsprodukte wurden vereinigt fraktioniert:

1. Fraktion: aufgefangen bis 100°, Hauptmenge 76 bis 84°.
2. Fraktion: wenige Tropfen, rapides Steigen bis 180°.
3. Fraktion: 184 bis 205°.

Rückstand im Kolben über 205°.

Bei einer wiederholten Destillation der Fraktion 3 ging von dieser die Hauptmenge bei 185 bis 187° (korr.) über.

Die Mengenverhältnisse der bei diesen drei Versuchen erhaltenen Fraktionen stellen sich wie folgt dar:

1. Fraktion: 76 bis 84° 10 g.
2. Fraktion: 180 bis 205° (Hauptmenge 185 bis 187°).. 17 g.
- Rückstand im Kolben über 205° 5 g.

Erhalten: 33 g Hydrierungsprodukt.

Angewandt: 35·4 g Benzaldehyddiäthylacetal.

Ausbeute an Hydrierungsprodukt: 93%.

Ausbeute an der bei 185 bis 187° übergehenden Substanz: 33%
(berechnet auf angewandtes Benzaldehyddiäthylacetal).

Verseifungsversuche.

Mit der bei allen Hydrierungsversuchen in der Hauptmenge erhaltenen, als einheitliches Produkt isolierten Fraktion vom Kochpunkt 185 bis 187° wurden zur Feststellung, ob ein Acetal vorliegt, und zur Gewinnung des freien Aldehydes Verseifungsversuche mit Säure angestellt.

10 g der bei 185 bis 187° übergehenden Fraktion wurden mit dreiprozentiger Schwefelsäure (500 g Wasser und 15 g konz. Schwefelsäure) 1½ Stunden am Rückflußkühler im Kohlensäurestrom gekocht. Nach dem Ausäthern und Trocknen des ätherischen Auszuges mit frischgeglühtem Natriumsulfat zeigte die Substanz beim Fraktionieren unveränderten Kochpunkt und Geruch. Fünfstündiges Kochen mit zehnprozentiger Säure und mit 30prozentiger Säure hatten ebenfalls keine Veränderung zufolge. Die Substanz erwies sich auch Laugen gegenüber beständig.

Das Vorliegen eines Acetales schien somit, im Hinblick auf das beständige Verhalten gegenüber Säuren, ausgeschlossen.

Bei einer neuerlichen, für die Analyse vorgenommenen Destillation ergaben sich nun die Fraktionen:

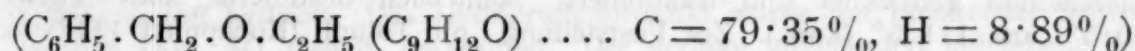
1. Fraktion: 181 bis 183·5° (korr.).
2. Fraktion: 184 bis 185° (korr.), zur Analyse.
3. Fraktion: über 185°.

Die mittlere dieser Fraktionen erschien analysenrein.

Analyse:

0·1750 g	Substanz	gaben	0·5093 g	CO ₂	entsprechend	79·37%	C.
0·1750 g	"	"	0·1357 g	H ₂ O	"	8·67%	H.
0·1776 g	"	"	0·5140 g	CO ₂	"	78·93%	C.
0·1776 g	"	"	0·1379 g	H ₂ O	"	8·69%	H.

Die gefundenen Werte stimmen mit den für Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetal berechneten (70·89% C, 11·91% H) nicht überein. Auf Grund der im theoretischen Teile dieser Arbeit ausgeführten Überlegungen läßt ein Vergleich der erhaltenen Analysenwerte mit den für Benzyläthyläther



berechneten den Schluß zu, daß dieser Äther, dessen Kochpunkt zu 185° angegeben wird,¹ als Hauptprodukt der Hydrierung erhalten wurde. Eine weitere Bestätigung dafür gab die Äthoxylbestimmung nach Zeisel:

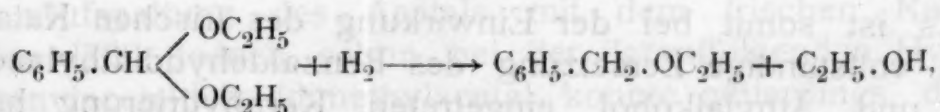
0·3888 g	Substanz	gaben	0·6743 g	AgJ	entsprechend	33·27%	C ₂ H ₅ O.
0·3453 g	"	"	0·5967 g	AgJ	"	33·15%	C ₂ H ₅ O.

Ber. für C₆H₅·CH₂·O·C₂H₅ (C₉H₁₂O): 33·09% C₂H₅O.

Auf Benzaldehyddiäthylacetal berechnet, wurde bei der Hydrierung Benzyläthyläther mit einer Ausbeute von 45% der Theorie erhalten.

Untersuchung des Vorlaufes.

Die Bildung von Benzyläthyläther nach der Gleichung:



muß unter Abspaltung eines Moleküls Äthylalkohol erfolgen; dieser mußte daher im Vorlauf enthalten sein, worauf auch dessen Siedepunkt (76 bis 84°) hinweist.

Die Destillation einer größeren Menge (13 g) des Vorlaufes ergab folgende Fraktionen:

¹ Cannizzaro, J. 1856, 581.

1. Fraktion: 75 bis 77°.
2. Fraktion: 77 bis 80°. Hauptmenge 10 g.
3. Fraktion: rasches Steigen der Temperatur, wenige Tropfen.

Die Fraktion 2 (77 bis 80°) wurde im Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt, mit dem sich bis auf eine geringfügige Menge alles mischte und die wäßrige Lösung von der oben abgeschiedenen kleinen Schichte getrennt. Der Alkohol konnte in der wäßrigen Schichte durch die Jodoformreaktion einwandfrei nachgewiesen werden. Die unlösliche Substanz hatte einen Geruch nach aromatischen Kohlenwasserstoffen, ihre Menge reichte jedoch nach dem Trocknen für eine Destillation nicht aus.

Die Aufarbeitung der bei den ersten zwei Hydrierungen mit frischem Katalysator erhaltenen Produkte, bei deren Destillation neben einer großen Menge niedrigsiedenden Vorlaufes nur eine geringe Menge einer bei 185 bis 195° siedenden Substanz mit intensivem anhaftendem Geruch gewonnen wurde, wurde wie folgt durchgeführt.

Die niedrigsiedende Hauptfraktion (16 g) wurde rektifiziert, es gingen über:

von 71 bis 75°	6 g und
von 75 bis 80°	10 g.

Da durch die Destillation eine Trennung in einheitliche Bestandteile nicht möglich erschien, wurden beide Fraktionen wieder vereinigt, mit Wasser geschüttelt und die wäßrige Schicht abgelassen. Diese gab deutliche Jodoformreaktion. Die Menge der in Wasser unlöslichen Schichte betrug 7 g. Sie wurde wiederholt mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Schließlich destillierte alles zwischen 110·5° und 111·5° (korr.). Zur Feststellung, ob Toluol (Kochpunkt 111°) oder Hexahydrotoluol (Kochpunkt 119°) vorliegt, wurde nitriert. Die dabei erhaltene krystallinische Substanz erwies sich nach ihrem Schmelzpunkt (70°) als Dinitrotoluol. Die geringe Menge hochsiedenden Produktes (6 g) vom Kochpunkt unter 195°, deren intensiver Geruch und Siedepunkt die Anwesenheit von Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetal vermuten ließ, wurde getrocknet und rektifiziert; dabei konnten noch zur Hauptsache ein niedrigsiedender Vorlauf 72 bis 112° abgetrennt werden; 1 g destillierte von 185 bis 195°.

Da eine weitere Trennung unmöglich erschien, wurde das Molekulargewicht dieser Fraktion bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0245 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 167·5 mm.

Gef.: 155·4.

Ber. für Benzyläthyläther: 136·1.

» » Hexahydrobenzaldehyddiäthylacetal: 186·2.

Es ist somit bei der Einwirkung des frischen Katalysators nahezu vollständige Zersetzung des Benzaldehyddiäthylacetales in Toluol und Äthylalkohol eingetreten. Kernhydrierung hat nicht stattgefunden.

Im folgenden wurden Versuche angestellt, durch Änderung der Temperatur sowohl nach unten als nach oben eine Verbesserung der Ausbeute an Benzyläthyläther zu erzielen, der als das wesentliche Produkt der Hydrierung anzusehen war.

So wurden Hydrierungen des Benzaldehyddiäthylacetales unter sonst gleichen Bedingungen des Wasserstoffstromes und der

Durchleitungsgeschwindigkeit bei den Rohrtemperaturen 160° , 170° und 190° ausgeführt.

Bei der Destillation der Hydrierungsprodukte wurden im wesentlichen dieselben Fraktionen, wie bei einer Rohrtemperatur von 180° erhalten, jedoch in veränderten Mengenverhältnissen. So wurde durch Erniedrigung der Temperatur eine Vermehrung des Vorlaufes, durch Erhöhung eine Zunahme des über 205° siedenden öligen Rückstandes bewirkt, über dessen scheinbar nicht einheitliche Zusammensetzung sich nichts aussagen läßt. Bei den weiteren Hydrierungen von Acetalen wurde daher die Rohrtemperatur von 180° beibehalten.

Im Gegensatz zu den ersten, auf p. 7 beschriebenen Hydrierungsversuchen hat sich bei späteren Hydrierungen des Benzaldehyddiäthylacetals ein veränderter Reaktionsverlauf ergeben. Da alle Versuchsbedingungen im wesentlichen stets gleichblieben, mußte dies auf eine verminderte Wirksamkeit des Katalysators zurückzuführen sein, weshalb sein Vermögen zur Kernhydrierung an Benzol und Toluol überprüft wurde.

Zu diesem Zwecke wurden nach den Angaben Vanino's¹ 100 cm^3 Benzol (Merck, p. a. thiophenfrei) während 13 Stunden mit einem 50prozentigen Überschuß von Wasserstoff hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde mit rauchender Schwefelsäure von 15% SO_3 -Gehalt geschüttelt. Der geringe unverändert gebliebene Anteil erwies sich bei der Destillation durch den Siedepunkt und durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes als unverändertes Benzol. Ein weiterer Versuch zur Hydrierung von Toluol mißlang ebenfalls.

Dadurch war die Unfähigkeit des Katalysators zur Kernhydrierung erwiesen. Es wurde ein frischer Katalysator bereitet und nach erfolgter Reduktion neuerlich ein Hydrierungsversuch mit Benzaldehyddiäthylacetal vorgenommen.

Hydrierung.

Rohrtemperatur 180° , Substanzzufuhr 2.4 cm^3 pro Stunde, Wasserstoffstrom 120 cm^3 pro Minute, Dauer 7 Stunden. Angewandt 17 g Acetal.

Die Destillation des Hydrierungsproduktes lieferte diesmal nur eine Fraktion zwischen 74.5 und 78° (11 g), was auf eine völlige Aufspaltung des Acetals mit dem frischen Katalysator schließen läßt. Jedoch schon bei der darauffolgenden Hydrierung von Phenylacetaldehyddimethylacetal konnte neuerdings die beim Benzaldehyddiäthylacetal besprochene Erscheinung, nämlich die Bildung des entsprechenden Äthers unter Abspaltung einer Molekel Alkohol, auch bei Anwesenheit eines erst einmal benützten Katalysators beobachtet werden.

¹ Vanino, II, 345.

Sabatier und Senderens, C. r. 132, 210, 566.

Phenylacetaldehyddimethylacetal — Phenyläthylmethyläther.

Das für die folgende Hydrierung verwendete Phenylacetaldehyddimethylacetal wurde nach der Methode von E. Fischer¹ dargestellt. In diesem Falle gelingt die Bildung des Acetales mit so guter Ausbeute, daß von der Trennung des Acetales vom unveränderten Aldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat abgesehen werden konnte. Aus 30 g Phenylacetaldehyd wurden 35 g reines Acetal vom Kochpunkt 219 bis 221° (korr.) entsprechend 84% der Theorie erhalten.

Die Analyse ergab:

0.1989 g Substanz gaben 0.5246 g CO₂ entsprechend 71.93% C.

0.1989 g » » 0.1475 g H₂O » 8.29% H.

Ber. für C₁₀H₁₄O₂: 72.24% C, 8.49% H.

Hydrierung.

Die Substanzzufuhr durch Eintropfen betrug 1.8 cm³ pro Stunde. Bei einer Rohrtemperatur von 180° hatte der Wasserstoffstrom eine Geschwindigkeit von 120 bis 130 cm³ pro Minute. Innerhalb 7 Stunden 30 Minuten wurden insgesamt 12 g Acetal durchgeleitet. Erhalten wurden 11 g Hydrierungsprodukt.

Destillation.

1. Fraktion: 73 bis 90° 3 g.

2. Fraktion: bis 183° 1 g.

3. Fraktion: 188 bis 200°, Hauptmenge 189 bis 191° 5 g.

Rückstand im Kolben über 200° 1 g.

Eine weitere Hydrierung unter gleichen Bedingungen lieferte dieselben Resultate. Die Fraktion 3 (189 bis 191°) wurde rektifiziert und der zwischen 189 bis 190° übergehende Anteil zur Analyse genommen.

0.1728 g Substanz gaben 0.5030 g CO₂ entsprechend 79.49% C.

0.1728 g » » 0.1390 g H₂O » 9.00% H.

0.1866 g » » 0.5445 g CO₂ » 79.50% C.

0.1866 g » » 0.1490 g H₂O » 8.93% H.

Ber. für C₉H₁₂O: 79.35% C, 8.89% H.

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0.4877 g Substanz gaben 0.8450 g AgJ, entsprechend 22.89% CH₃O.

Ber. für C₆H₅.CH₂.CH₂.OCH₃: 22.79% CH₃O.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0.0282 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 216 mm.

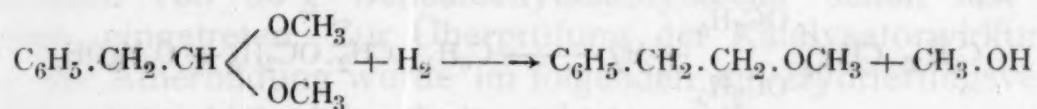
Gef.: 138.4.

Ber. für C₉H₁₂O: 136.1.

¹ Fischer und Hoffa, Ber. 31, 1990.

Die Substanz erscheint als Phenyläthylmethyläther identifiziert, dessen Siedepunkt¹ zu 188 bis 189° beziehungsweise 189 bis 190° angegeben wird.

Die Ausbeute berechnet nach der Gleichung:



betrug 50% der Theorie.

Önantholdiäthylacetal—Heptyläthyläther.

Das Önantholdiäthylacetal wurde nach der Vorschrift von E. Fischer² dargestellt. So wurden aus 42 g frischdestilliertem Önanthol (Kochpunkt 156°) und 200 g einprozentiger absolut alkoholischer Salzsäure 42 g Önantholdiäthylacetal vom Kochpunkt 203 bis 205° (korr.) erhalten, welche Menge einer Ausbeute von 60% der Theorie entspricht.

Hydrierung.

Die Hydrierung von 25.8 g Önantholdiäthylacetal wurde unter Eintropfen der Substanz so geleitet, daß bei einer Rohrtemperatur von 180 bis 185° und einem Wasserstoffstrom von 110 bis 130 cm³ pro Minute, dem Rohre stündlich 2 cm³ Acetal zugeführt wurden. Die Dauer der Hydrierung betrug 15 Stunden. Erhalten wurden 24 g Hydrierungsprodukt, das bei der Destillation folgende Fraktionen ergab:

- | | |
|---|---------|
| 1. Fraktion: 78 bis 100° (Siedebeginn 78°) | 6 g. |
| 2. Fraktion: bis 165° | } 12 g. |
| 3. Fraktion: 165 bis 190° (Hauptmenge 165 bis 167°) | |
| 4. Fraktion: 250 bis 260° (> 254 bis 255°) | 6 g. |

Der Vorlauf 78 bis 100° ist nach Siedepunkt und Eigenschaften (Jodoformreaktion) Äthylalkohol.

Zur Analyse wurde von der Fraktion 3 (165 bis 167°) ein zwischen 165 bis 167° übergelender Anteil genommen:

0.1884 g Substanz gaben	0.5179 g CO ₂	entsprechend	74.97% C.
0.1884 g » »	0.2287 g H ₂ O	»	13.58% H.
0.2038 g » »	0.5599 g CO ₂	»	74.93% C.
0.2038 g » »	0.2551 g H ₂ O	»	14.01% H.

Ber. für C₉H₂₀O: 74.91% C, 13.98% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0.0311 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 243 mm.

0.0266 g » » » » 203 mm.

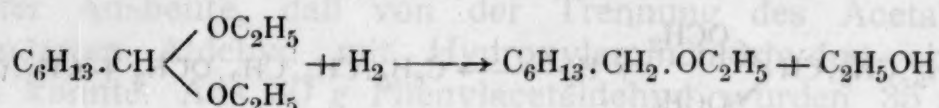
Gefunden: 136, 139.

Ber. für C₉H₂₀O: 144.2.

¹ Hamonet, C. r. 138, 814.

² Fischer und Giebe, Ber. 30, 3053.

Die erhaltene Substanz, deren Siedepunkt mit dem für Hepthyläthyläther (Kochpunkt 165°) angegebenen¹ gut übereinstimmt, erscheint damit als solcher identifiziert. Die Ausbeute an Hepthyläthyläther berechnet nach der Reaktionsgleichung:



betrug 61% der Theorie.

Weitere Versuche zur Darstellung von Äthern.

Zur Feststellung, welche Substanzmenge über einen frisch bereiteten Katalysator geleitet werden muß, bis die für den Reaktionsverlauf im Sinne der Ätherbildung notwendige Veränderung des Katalysators eingetreten ist, wurden vor der Ausführung von Hydrierungsversuchen mit anderen Acetalen vorerst neuerdings solche mit Benzaldehyddiäthylacetal und Phenylacetaldehyddimethylacetal durchgeführt.

Hydrierungen von Benzaldehyddiäthylacetal mit frischem Katalysator.

Hydrierung 1 und 2.

Die Substanzzufuhr betrug bei einer Rohrtemperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute, 3 cm³ pro Stunde, welche Menge dem Rohre während 3 Stunden 30 Minuten, beziehungsweise 4 Stunden zugeführt wurde, insgesamt 9.8 g (10.5 cm³), beziehungsweise 11.2 g (12 cm³). Die bei beiden Hydrierungen zusammen angewandte Menge Benzaldehyddiäthylacetal betrug 21 g (22.5 cm³). Bei der Destillation des Produktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: 74 bis 80° Hauptmenge.
2. Fraktion: rasches Steigen bis 185° .. 185 bis 190° wenige Tropfen.
Geruch nach Benzyläthyläther.

Hydrierung 3 und 4.

Die Substanzzufuhr betrug bei denselben Bedingungen wie bei Hydrierung 1 und 2 2.8 cm³, beziehungsweise 2.3 cm³ pro Stunde. Es wurden während 4 Stunden, beziehungsweise 3 Stunden 30 Minuten 10.2 g (11 cm³), beziehungsweise 7.0 g (7.5 cm³), zusammen 17.2 g (18.5 cm³) eingetropft. Erhalten wurden 8 g, beziehungsweise 5 g Hydrierungsprodukt.

Die Destillation des Produktes (8 g) der 3. Hydrierung ergab:

1. Fraktion: 74 bis 80° Hauptmenge.
2. Fraktion: rasches Steigen bis 180° 180 bis 190° 1 g,
Geruch nach Benzyläthyläther.

Die Destillation des Produktes der 4. Hydrierung (5 g) lieferte folgende Fraktionen:

1. Fraktion: 74 bis 81° 3 g.
2. Fraktion: 180 bis 190° 2 g.

¹ Croß, Ann. 189, 5.

Die Fraktion 2 zeigte deutlich den Geruch nach Benzyläthyläther. Die Ausbeute an Fraktion 2 betrug, berechnet nach der früher angeführten Reaktionsgleichung, 38%, d. h. die für die Ätherbildung notwendige Veränderung des Katalysators war nach dem Durchleiten von 30 g Benzaldehyddiäthylacetal schon fast vollkommen eingetreten. Zur Überprüfung der Katalysatorwirkung im Sinne der Ätherbildung wurde im folgenden ein Hydrierungsversuch mit Phenylacetaldehyddimethylacetal angestellt.

Hydrierung.

Dem Rohre wurden bei einer Temperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 80 bis 90 cm³ pro Minute stündlich zirka 3 cm³ Phenylacetaldehyddimethylacetal, insgesamt während 7 Stunden 30 Minuten 18 g, zugeführt. Erhalten wurden 16 g Hydrierungsprodukt, das bei der Destillation folgende Fraktionen ergab:

1. Fraktion: 73 bis 90°.
2. Fraktion: bis 183°.
3. Fraktion: 188 bis 206°, Hauptmenge 189 bis 190° 7 g.

Die Ausbeute an Fraktion 3 betrug zirka 50%.

Önantholdi-*n*-propylacetal—Heptyl-*n*-propyläther.

Darstellung von Önantholdi-*n*-propylacetal.

Für die Darstellung dieses bisher unbekannten Acetales wurde im Hinblick auf die bei dem Önantholdiäthylacetal erhaltene gute Ausbeute mit Vorteil die Methode von E. Fischer gewählt. 200 g absoluter *n*-Propylalkohol (Merck), enthaltend 1% trockenes HCl-Gas, wurden mit 50 g frisch destilliertem Önanthol vermischt, wobei die Reaktion unter deutlicher Erwärmung eintrat. Nach dem Erkalten wurde der Kolben mit dem Reaktionsgemisch fest verschlossen und drei Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde mit 50 cm³ einer 6 g Pottasche enthaltenden Lösung (ungefähr äquivalent der im Reaktionsgemisch enthaltenen Salzsäure) und der dreifachen Menge Wasser versetzt, die obere Schicht mit Äther aufgenommen und von der unteren wäßrigen Schichte im Scheidetrichter getrennt. Nach viermaligem Ausschütteln der wäßrigen Schichte mit Äther wurde der vereinigte ätherische Auszug mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther und *n*-Propylalkohol im Ölbad bis 105° abdestilliert und der Rückstand im Vakuum (11 mm) fraktioniert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 100°.
2. Fraktion: 100 bis 115° (Hauptmenge 113 bis 115°).
3. Fraktion: 115 bis 117°.

Die Fraktion 2 wurde rektifiziert, wobei 78 g bei 112.5° und 9 mm übergingen (Quecksilber im Dampf).

Analyse.

0·1302 g	Substanz	gaben	0·3441 g CO ₂	entsprechend	72·08% C.
0·1302 g	»	»	0·1518 g H ₂ O	»	13·05% H.
0·1875 g	»	»	0·4964 g CO ₂	»	72·20% C.
0·1875 g	»	»	0·2177 g H ₂ O	»	12·99% H.

Ber. für C₁₃H₂₈O₂: 72·15% C, 13·05% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin 1060).

0·0322 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 160 mm.

Gef.: 213·3.

Ber. für C₁₃H₂₈O₂: 216·2.

Die Ausbeute an Acetal einer wasserhellen Flüssigkeit von schwachem Önantholgeruch betrug 78 g entsprechend 97% der Theorie.

Hydrierung.

Die Hydrierung von insgesamt 30 g Önantholdi-*n*-Propylacetal wurde so geleitet, daß dem Rohre bei einer Temperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute während 7 Stunden eine Substanzmenge von stündlich 3·3 cm³, beziehungsweise während 6 Stunden eine solche von 2·2 cm³ zugeführt wurde. Erhalten wurden 29 g Produkt, das bei der Destillation in folgende Fraktionen zerfiel:

1. Fraktion: Vorlauf 90 bis 140°	10 g.
2. Fraktion: rasches Steigen bis 170°, Hauptmenge 185 bis 200°	14 g.
3. Fraktion: 200 bis 292°	4 g.
Rückstand im Kolben über 292°	1 g.

Zur weiteren Reinigung wurde die Fraktion 2 einer neuerlichen Destillation unterworfen:

1. Fraktion: 180 bis 190°	Hauptmenge.
2. Fraktion: 190 bis 200°	wenige Tropfen.

Bei der Rektifikation der Fraktion 3 wurden außer dem hochsiedenden Anteil, der nicht näher untersucht wurde, noch wenige Tropfen der Hauptfraktion erhalten.

Die Destillation der Fraktion 1 ergab als Hauptmenge eine konstant bei 96 bis 98° übergehende Substanz, die nach Siedepunkt und Eigenschaften *n*-Propylalkohol war.

Zur Analyse wurde die Hauptfraktion rektifiziert, wobei zwischen 182·5° und 183° (unkorr.) 14 g destillierten:

0·1143 g	Substanz	gaben	0·3174 g CO ₂	entsprechend	75·73% C.
0·1143 g	»	»	0·1420 g H ₂ O	»	13·90% H.
0·2129 g	»	»	0·5916 g CO ₂	»	75·78% C.
0·2129 g	»	»	0·2654 g H ₂ O	»	13·95% H.

Ber. für C₁₀H₂₂O: 75·86% C, 14·02% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

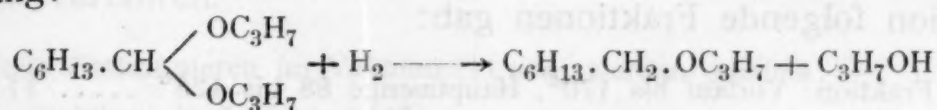
0·0275 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 193·6 mm.

0·0209 g » » » » 141·6 mm.

Gef.: 150·5, 156·4.

Ber. für $C_{10}H_{22}O$: 158·2.

Die Substanz, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von dem Heptyläthyläther ähnlichem Geruch, erscheint hiemit als Heptyl-*n*-propyläther bestimmt, dessen Siedepunkt von Dobriner¹ mit 187·6° (korr.) angegeben wird. Die Ausbeute, berechnet nach der Gleichung:



beträgt 64% der Theorie.

Önantholdiisobutylacetal—Heptylisobutyläther.**Darstellung von Önantholdiisobutylacetal.**

Auch hier hat sich die Anwendung der von E. Fischer für Önantholdiäthylacetal angegebenen Arbeitsweise glänzend bewährt. 150 g absoluter Isobutylalkohol (Merck), enthaltend 2% trockenes HCl-Gas, wurden mit 30 g Önanthol vermischt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach siebentägigem Stehen im festverschlossenen Kolben unter häufigem Umschütteln wurde, wie bei Önantholdi-propylacetal angegeben, verfahren und das nach dem Abtreiben des Äthers hinterbliebene Produkt im Vakuum bei 10 mm fraktioniert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 110°.

2. Fraktion: 123 bis 127° (Hauptmenge 124 bis 126°).

Zur Analyse wurde ein bei 10 mm und 126·6° (korr.) siedender Anteil verwendet:

0·1477 g Substanz gaben 0·3990 g CO_2 entsprechend 73·67% C.0·1477 g » » 0·1743 g H_2O » 13·20% H.0·1354 g » » 0·3653 g CO_2 » 73·58% C.0·1354 g » » 0·1606 g H_2O » 13·27% H.Ber. für $C_{15}H_{32}O_2$: 73·69% C, 13·21% H.**Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.**

(Konstante für Anilin: 1080).

0·0264 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 115 mm.

0·0241 g » » » » 103 mm.

Gef.: 243·3, 248.

Ber. für $C_{15}H_{32}O_2$: 244·3.¹ Dobriner, Ann. 243, 7.

Die Ausbeute an diesem noch nicht dargestellten Önanthol-diisobutylacetal, einer farblosen Flüssigkeit von schwachem Geruch, betrug 52 g entsprechend 92% der Theorie.

Hydrierung.

Die Hydrierung wurde in der Weise geführt, daß dem auf 180° geheizten Rohre, bei einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute, eine Substanzmenge von stündlich 1.4 cm³, beziehungsweise 1.9 cm³ durch 17 Stunden, insgesamt 23.5 g Acetal, zugeführt wurde.

Erhalten: 22.9 g des Hydrierungsproduktes, das bei der Destillation folgende Fraktionen gab:

1. Fraktion: Vorlauf bis 170°, Hauptmenge 88 bis 125° 11 g.
2. Fraktion: 173 bis 212°, Hauptmenge 191 bis 212° 10 g.
3. Fraktion: 212 bis 243° 1.1 g.
- Rückstand im Kolben über 243° 0.8 g.

Zum Zwecke der weiteren Reinigung wurde die Fraktion 2 rektifiziert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 180°.
2. Fraktion: 187 bis 200°, Hauptmenge 194 bis 196°.

Die Destillation des Vorlaufes ergab in der Hauptmenge eine bei 106° bis 108° übergehende Substanz, die nach Siedepunkt und Eigenschaften mit Isobutylalkohol übereinstimmte.

Zur Analyse wurde der Fraktion 2 ein bei 194 bis 196° übergehender Anteil entnommen:

0.1699 g Substanz	gaben	0.4770 g CO ₂	entsprechend	76.57% C.
0.1699 g	>	0.2123 g H ₂ O	>	13.98% H.
0.1571 g	>	0.4408 g CO ₂	>	76.52% C.
0.1571 g	>	0.1958 g H ₂ O	>	13.95% H.

Ber. für C₁₁H₂₄O: 76.66% C, 14.05% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

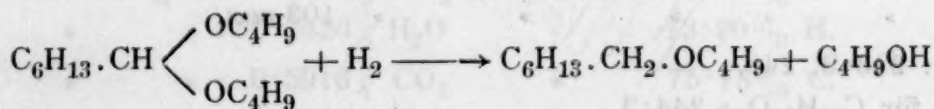
(Konstante für Anilin: 1060).

0.0197 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 124 mm.

Get.: 168.4.

Ber. für C₁₁H₂₄O: 172.2.

Die Substanz erscheint mit dem bisher noch nicht dargestellten Heptylisobutyläther identisch. Er ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch und dem Kochpunkt 194 bis 196° (unkorr.) und wurde berechnet nach Gleichung:



in einer Ausbeute von 64% der Theorie erhalten.

Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal—Phenyläthyl-*n*-propyläther.**Darstellung von Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal.**

Auch hier wurde analog der Darstellung von Phenylacetaldehyddimethylacetal¹ die Methode von E. Fischer mit Vorteil verwendet.

120 g absoluter *n*-Propylalkohol (Merck), enthaltend 1% wasserfreies HCl-Gas, wurden mit 30 g frisch destilliertem Phenylacetaldehyd (Kochpunkt 9 mm, 90 bis 120°) vermischt, wobei unter Erwärmung die Reaktion eintrat. Nach fünftägigem Stehen unter öfterem Umschütteln wurde wie bei Önantholdipropylacetal angegeben verfahren.

Beim Fraktionieren im Vakuum (11 mm) wurden erhalten:

1. Fraktion: Vorlauf bis 110°.
2. Fraktion: 120 bis 133°, Hauptmenge 129 bis 131°.

Zur Analyse wurde ein bei 12 mm und 136·6° (korr.) übergehender Anteil verwendet:

0·1942 g Substanz	geben	0·5375 g CO ₂	entsprechend	75·48% C.
0·1942 g	„	0·1711 g HO ₂	„	9·86% H.
0·2233 g	„	0·6186 g CO ₂	„	75·55% C.
0·2233 g	„	0·1974 g H ₂ O	„	9·89% H.

Ber. für C₁₄H₂₂O₂: 75·61% C, 9·98% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0225 g Substanz	gaben eine Druckerhöhung von	112·6 mm.
0·0254 g	„	119·5 mm.

Gef.: 211·8, 225·3.

Ber. für C₁₄H₂₂O₂: 222·2.

Von diesem bisher unbekannten Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal, einer öligen Flüssigkeit von intensivem Geruch und dem Kochpunkt 129 bis 131° (unkorr.) bei 11 mm wurden 40 g entsprechend 71% der Theorie erhalten.

Hydrierung.

Bei einer Rohrtemperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 cm³ pro Minute wurde dem Rohre eine Substanzmenge von 1·5 cm³ pro Stunde durch 17 Stunden eingetropft, insgesamt 26·3 g Phenylacetaldehyddi-*n*-propylacetal. Erhalten wurden 25·3 g Hydrierungsprodukt, dessen Destillation wie folgt verlief:

¹ Fischer und Hoffa, l. c.

1. Fraktion: 87 bis 110° 10·7 g.
2. Fraktion: 218 bis 235°, Hauptmenge 223 bis 225° 12·7 g.
3. Fraktion: 230 bis 245° 1·0 g.
- Rückstand im Kolben über 245° 0·8 g.

Die Rektifikation der Fraktion 2 (218 bis 235°) ergab:

1. Fraktion: bis 220° wenige Tropfen.
2. Fraktion: 225 bis 227° Hauptmenge.

Bei einer neuerlichen Destillation der Fraktion 1 (87 bis 110°) wurde in der Hauptmenge eine bei 96 bis 98° übergehende Substanz gewonnen, die dem Reaktionsverlauf entsprechend nach Siedepunkt und Eigenschaften *n*-Propylalkohol war.

Zur Analyse wurde von der Fraktion 2 ein bei 225 bis 227° (korr.) übergehender Anteil entnommen:

0·1981 g Substanz gaben 0·5830 g CO₂ entsprechend 80·26% C.

0·1981 g > > 0·1724 g H₂O > 9·74% H.

0·2554 g > > 0·7530 g CO₂ > 80·41% C.

0·2554 g > > 0·2219 g H₂O > 9·72% H.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 80·44% C, 9·83% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

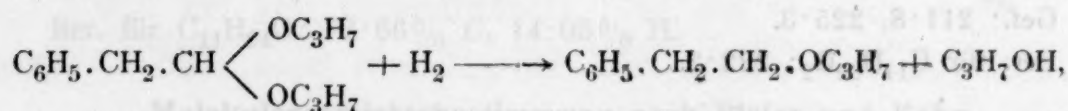
0·0222 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 139 mm.

Gef.: 169·3.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 164·1.

Die Substanz erscheint hiemit als bisher unbekannter Phenyl-äthyl-*n*-propyläther vom Kochpunkt 225 bis 227° (korr.) identifiziert.

Die Ausbeute, berechnet nach der Reaktionsgleichung:



betrug 80% der Theorie.

Zimtaldehyddiäthylacetal—Phenyl-*n*-propyläthyläther.

Darstellung von Zimtaldehyddiäthylacetal.

Der Versuch, das Zimtaldehyddiäthylacetal nach der bei den früher dargestellten Acetalen angewandten Methode von E. Fischer, ebenso wie der Versuch, auf diesem Wege das Zimtaldehyddimethylacetal darzustellen, führten zu so ungünstigen Ergebnissen, daß statt dessen die Methode von Claisen¹ mit Verwendung von Ortho-ameisensäureester zur Anwendung gebracht wurde.

¹ Claisen, Ber. 31, 1016.

Ein Gemisch von 29 g frisch destilliertem Zimtaldehyd (Merck) vom Kochpunkt 115 bis 125°, 39 g Orthoameisensäureester (Merck) und 30 g absolutem Äthylalkohol wurde unter Zusatz von 0.46 g feingepulvertem Chlorammon 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Der entstandene Ameisensäureester und Alkohol wurde bis 82° abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum bei 10 mm fraktioniert:

1. Fraktion: Vorlauf bis 125°.
2. Fraktion: 127 bis 136° Hauptmenge 133.5 bis 135°.

Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Claisen¹ erhielt bei Anwendung von naszierendem Orthoameisensäureester eine Ausbeute von 80% der Theorie.

Zur Analyse wurde nach neuerlicher Destillation der bei 10 mm und 138.2° (korr.) übergehende Anteil verwendet:

0.1876 g Substanz gaben 0.5198 g CO₂ entsprechend 75.69% C.

0.1876 g » 0.1467 g H₂O » 8.75% H.

Ber. für C₁₃H₁₈O₂: 75.69% C, 8.80% H.

Hydrierung.

Die Hydrierung wurde bei einer Rohrtemperatur von 180° und einem Wasserstoffstrom von 120 bis 130 cm³ pro Minute in der Weise durchgeführt, daß dem Rohr im Verlaufe von 18 Stunden 30 Minuten eine stündliche Menge von 1.3 cm³ Zimtaldehyddiäthylacetal zugeführt wurde, insgesamt 23 g.

Erhalten wurden 11 g Produkt, das in folgende Fraktionen zerfiel:

1. Fraktion: Siedebeginn 76° 76 bis 110°,
Hauptmenge 78 bis 81° 7 g.
2. Fraktion: 218 bis 224° 2 g.
3. Fraktion: 240 bis 270° 1 g.
- Rückstand im Kolben über 270° 1 g.

Die Fraktion 1 wurde zwecks Abtrennung des Alkohols mit einer größeren Menge Wasser versetzt, wobei von 7 g zirka 2 g einer im Wasser unlöslichen Flüssigkeit zurückblieben. Die wäßrige Schicht gab deutlich die Jodoformreaktion. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde nach wiederholtem Trocknen destilliert und sein Kochpunkt zu 110 bis 111° bestimmt.

Die Fraktion 2 wurde rektifiziert, und es destillierten von 220 bis 222° (korr.) 1.5 g.

Zur Bestimmung einer etwa vorhandenen Doppelbindung in der Fraktion 2 wurde diese mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Sie reagierte mit der Bromlösung nicht, was auf eine Hydrierung der Doppelbindung schließen läßt. Zimtaldehyd und Zimtaldehyddiäthylacetal als Vergleichsubstanzen entfärbten eine solche Lösung sofort.

¹ l. c.

Die nachstehend angeführte Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergibt, daß neben dem in der Hauptmenge gebildeten Äthylalkohol und Toluol auch Phenyl-*n*-propyläthyläther entstanden ist, dessen Kochpunkt (220 bis 222°) mit dem von Erbera¹ angegebenen übereinstimmend gefunden wurde. Sein intensiver Geruch ist dem des isomeren Phenyläthyl-*n*-propyläthers ähnlich.

Analyse.

0·1715 g Substanz gaben 0·5058 g CO₂ entsprechend 80·43% C.

0·1715 g » » 0·1487 g H₂O » 9·70% H.

0·1943 g » » 0·5720 g CO₂ » 80·31% C.

0·1943 g » » 0·1682 g H₂O » 9·69% H.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 80·44% C, 9·83% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060).

0·0247 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 160 mm.

0·0170 g » » » » 109·5 mm.

Gef.: 163·6, 164·5.

Ber. für C₁₁H₁₆O: 164·1.

¹ Gaz. chim. it. 16, 314.

Über die Sterine des Huflattichs (*Tussilago farfara*)

Von

Leopold Schmid

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Im Archiv der Pharmazie 4/9, 1924 wird von Zellner über die Isolierung eines Phytosterins vom Schmelzpunkt 132° aus *Tussilago* berichtet. Durch die Freundlichkeit des Herrn Professor Zellner gelangte ich in den Besitz von ungefähr 0.05 g dieses Präparats. Der Schmelzpunkt von 132° , den ich nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 134° bringen konnte, ließ schon vermuten, daß im *Tussilago*-Sterin wahrscheinlich ein Gemenge vorliegt, wie dies ja bis jetzt schon mehrfach bei Phytosterinen gezeigt wurde. So z. B. bei dem Sterin der Calabarbohnen,¹ des Kakaos,² des Kokosöls,³ des Rüßöls,⁴ der Ulme,⁵ und vieler anderer. Um darüber eine Entscheidung treffen zu können, benutzte ich das zuerst von Windaus mit so schönem Erfolg zur Trennung der Sterine der Calabarbohnen verwendete Verfahren mittels der bromierten Ester. Es bewährte sich dieses schöne Trennungsverfahren auch in dem vorliegenden Falle sehr gut, denn nach einmaliger Durchführung der Operation war das untersuchte Sterin quantitativ in zwei Sterine, beziehungsweise in deren Abkömmlinge auseinandergelegt. Das *Tussilago*-Sterin wurde also mittels Essigsäureanhydrid in das entsprechende Acetatgemisch übergeführt. Dieses so erhaltene Acetat wurde in ätherischer Lösung mit Bromeisessig versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde tatsächlich ein in Äther schwer lösliches Bromacetat erhalten, dessen Analysen auf ein Tetrabromacetat von einer Formel $C_{32}H_{52}O_2$ schließen ließen. Bei 210° schmilzt dieses Produkt unter Zersetzung. Zur Klärung der Frage, ob mein Bromacetat mit dem Tetrabromstigmasterinacetat identisch sei, wurde mit diesem ein Mischschmelzpunkt ausgeführt, der auch unter Zersetzung bei 209° lag. Es ist somit wahrscheinlich, daß es mit diesem identisch ist. Doch bei der weitgehenden Ähnlichkeit, die zwischen Stigmasterin und Brassicasterin sowohl in den Schmelzpunkten wie in den krystallographischen Eigenschaften besteht, kann

¹ Windaus, B., 39, 4378.

² Mathes, B., 41, 19.

³ Mathes, B., 41, 2000.

⁴ Windaus, B., 42, 614.

⁵ Schmid und Stöhr, B., 59, 1407.

man daher diesen Schluß nicht mit Bestimmtheit ziehen, weil feinere Unterschiede bestehen könnten, die erst in den weiteren Derivaten zum Vorschein kommen, zu deren Darstellung die vorhandene geringe Menge von wenigen Milligramm Tetrabromprodukt begreiflicherweise nicht mehr ausreichten.

Aus dem Filtrat des Tetrabromacetats wurde nun in der üblichen Weise durch Behandeln mit Natriumamalgam und dann mit Zinkstaub das Brom entfernt und schließlich durch vorsichtigen Wasserzusatz das Acetat der zweiten Komponente zum Ausfällen gebracht. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte dieses Acetat den Schmelzpunkt von 126 bis 127°. Der Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat, welches aus dem Calabarbohnensterin bereitet worden war, ergab keine Depression. Um nun weiter zu sehen, ob dieses zweite Sterin aus dem Huflattich mit Sitosterin identisch sei, stellte ich noch aus dem Acetat durch Verseifen den Alkohol dar. Auch dieser zeigte den Schmelzpunkt des Sitosterins von 137° und gab beim Mischschmelzpunkt mit Sitosterin, welches aus Weizenkeimlingen stammte, keine Erniedrigung. Im folgenden wurde noch ein Benzoat dargestellt, welches einen Schmelzpunkt von 142 bis 143° zeigte und beim Mischschmelzpunkt mit dem Sitosterinbenzoat, welches auch aus dem Sterin der Weizenkeimlinge gewonnen worden war, ebenfalls keine Depression ergab.

Zur Darstellung weiterer Präparate reichte zwar die vorhandene Substanzmenge nicht mehr aus, doch glaube ich, auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials diese zweite Komponente mit größter Wahrscheinlichkeit für Sitosterin halten zu dürfen.

Beschreibung der Versuche.

Acetylierung des Gemenges.

Ungefähr 0.05 g bei Wasserbadtemperatur getrocknetes Phytosterin wurde mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen und 1½ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert und die Lösung zur Krystallisation stehen gelassen. Die Krystalle wurden filtriert und mit ganz wenig Alkohol nachgewaschen.

Bromierung des Acetatgemisches.

0.5 g Acetat wurden in möglichst wenig Äther gelöst und so lange tropfenweise mit einer Mischung von 5 g Brom in 100 cm³ Eisessig versetzt, bis die Bromfärbung eben bestehen blieb. Bald war das Auftreten von kleinen Krystallen festzustellen. Zur vollständigen Ausfällung wurde das Ganze über Nacht stehen gelassen und erst am nächsten Tage filtriert. Die Krystalle wurden wiederholt aus Chloroform—Alkohol umkrystallisiert, schließlich aus Benzol. Sie schmolzen bei 209 bis 210° unter Zersetzung. In gleicher Weise

wurde aus dem Sterin der Calabarbohnen das Tetrabromstigmasterinacetat bereitet. Der Mischschmelzpunkt dieses Präparats mit meinem lag unter Zersetzung bei 209°.

3·134 mg Substanz gaben 5·592 mg CO₂ und 1·880 mg H₂O.

Ber.: 48·86% C, 6·41% H.

Gef.: 48·68% C, 6·71% H.

Acetat der zweiten Komponente.

Zur Darstellung dieses Acetats wurde zum Filtrat vom Tetrabromstigmasterinacetat wenig 4%iges Natriumamalgam zugesetzt. Nach Entfernen des Quecksilbers und Abdunsten des Äthers wurden einige Messerspitzen Zinkstaub dazugegeben und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachdem vom Zinkstaub abfiltriert war, wurde das Acetat durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt und öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 127°. Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat, welches aus Calabarbohnen bereitet worden war, lag gleichfalls bei 127°.

3·268 mg Substanz gaben 9·702 mg CO₂, 3·215 mg H₂O.

Ber.: 81·31% C, 11·22% H.

Gef.: 80·99% C, 11·01% H.

Alkohol aus dem Acetat.

Dieser wurde durch 4ständiges Kochen mit 5 cm³ einer 10%igen alkoholischen Kalilauge bereitet. Zur vollständigen Ausfällung wurde die alkoholische Lösung vorsichtig mit wenig Wasser versetzt. Nach Filtrieren und wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 136 bis 137° gefunden, wie auch der Mischschmelzpunkt mit Sitosterin aus Weizenkeimlingen bei 136° lag.

Benzoat.

Zirka 0·01 g Phytosterin wurden in einem kleinen Rundkolben am Wasserbad getrocknet und dann etwa 0·015 g Benzoesäureanhydrid hinzugegeben und 2 Stunden am Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt. Die Schmelze erstarrte zu einem Kuchen, von dem der Großteil in Äther löslich war. Aus der ätherischen Lösung schied sich beim Erkalten auf Zusatz von Alkohol das Benzoat in Form von Krystallen ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigte es den Schmelzpunkt von 143 bis 144°.

3·632 mg Substanz gaben 11·030 mg CO₂, 3·204 mg H₂O.

Ber.: 83·20% C, 10·04% H.

Gef. 82·85% C, 9·87% H.

Wurde zur Darstellung des Salzes in der folgenden Weise vorgegangen: 10 g des Salzes wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt.

Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt.

Zur Darstellung weiterer Präparate wurde die gleiche Vorgehensweise verwendet. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt.

Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Mischung wurde auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt.

Ge
je n
akt
über
die
dah
Str
Inl
Hi
kon
nich
in
ang
das
Lös
die
Fäl
von
(a.
zwe
wol
spr
ang
Übe
gen
(a.
erso
ims
säu
steh
scha
Ver
lang

Über die Passivität des Chroms

Von

Wolf J. Müller und Erich Noack

(Mit 16 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Seit der Entdeckung von Hittorf, daß metallisches Chrom je nach den äußeren Umständen sich elektromotorisch verschieden — aktiv oder passiv — verhält, sind eine Reihe von Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten des Chroms erschienen, welche die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären suchten.

Die experimentellen Resultate der Untersuchungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß in den meisten Elektrolyten bei niedriger Stromdichte das Chrom zweiwertig in Lösung geht. Dreiwertiges Inlösunggehen bei verhältnismäßig niedriger Stromdichte fand Hittorf zufällig einmal an einem Stückchen Goldschmidtchrom, konnte aber die Erscheinung trotz vieler darauf verwandter Mühe nicht mehr reproduzieren. In neuester Zeit fand Grube, l. c., daß in *n*-Kochsalzlösung bei 80° C. das Chrom (Elektrolytchrom) sehr angenähert dreiwertig in Lösung geht. Bei hohen Stromdichten geht das Chrom in den meisten Elektrolyten sechswertig als Chromat in Lösung. Die Gebiete des zwei- und sechswertigen Inlösunggehens — die Fälle des dreiwertigen Inlösunggehens seien hier als besondere Fälle vorderhand ausgeschaltet — sind durch einen Potentialsprung von der Größenordnung von mehr als 1 Volt getrennt. Nach Grube (a. a. O., p. 72) vollzieht sich der Übergang von der ersten zur zweiten Stufe plötzlich, wenn eine gewisse Stromdichte erreicht ist, wobei die »kritische anodische Stromdichte«, bei der der Potentialsprung erfolgt, um so höher liegt, je größer die Konzentration der angewandten Säuren und je höher die Temperatur ist.

In allen bisherigen Arbeiten ist auf die Zeiterscheinung beim Übergang vom aktiven zum passiven Chrom keine Rücksicht genommen worden. Nachdem sich bei der Untersuchung des Eisens (a. a. O.) gezeigt hat, daß gerade die Berücksichtigung der Zeiterscheinungen wichtige Aufschlüsse auf diesem Gebiete zu geben imstande ist, haben wir die Passivierung des Chroms in norm. Schwefelsäure unter diesem Gesichtspunkte untersucht und geben nachstehend den Gang der Untersuchung und ihre Resultate wieder.

1. Versuchsmaterial und Versuchsanordnung.

Als Material diente, da uns Elektrolytchrom in einer Beschaffenheit, wie es für die Versuche notwendig war, nicht zur Verfügung stand, Goldschmidtchrom. Aus diesem wurden zirka 1 cm lange Zylinder von bestimmter, meistens 0.5 cm² betragender Stirn-

fläche herausgedreht, welche an einem Ende fest mit einem Kupferdraht verbunden und dann mittels Siegellack in den Schliff der »geschützten Elektrode«¹ eingekittet wurden. Als Elektrolyt diente norm. H_2SO_4 .

2. Versuchsanordnung.

Als Elektrolisierzelle diente ein geräumiges Becherglas, in welchem, auf einem Holzdeckel montiert, die Elektroden angebracht waren. Als Kathode diente eine Winkler'sche Platindrahtnetz-Elektrode, in deren Mitte die »geschützte Elektrode« als Anode

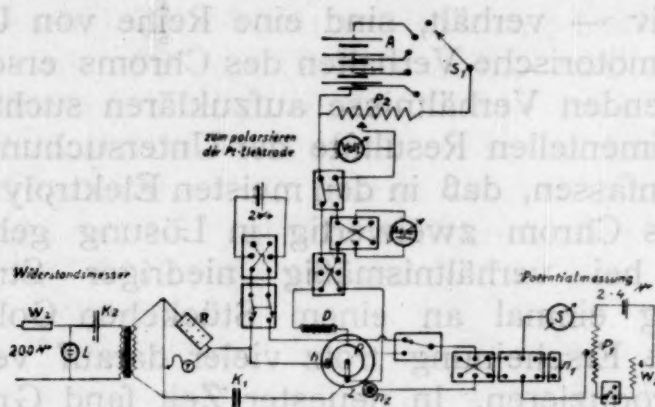


Fig. 1.

angebracht war. Außerdem tauchte in die Flüssigkeit eine Hilfselektrode aus platinisiertem Platinblech von 1 cm^2 Fläche, welche bei Widerstandsmessung sowie zur Vorpolarisation der Kathode benutzt wurde. Die gesamte Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie gestattet das Anlegen beliebiger Potentiale an die Kombination in beliebiger Richtung unter gleichzeitiger Messung der Stromstärke mittels eines Siemens'schen 1-Ohm-Instrumentes mit Shunts oder eines Nadirmilliamperemeters mit verschiedenen Empfindlichkeitsbereichen. Die Spannung wurde durch Kompensation der Spannung gegen eine norm. Schwefelsäure-Quecksilber-Sulfat-Elektrode unter Zwischenschaltung eines Hebergeäßes und einer anliegenden Kapillare mit einem Kompensationsapparat der Land- und Seekabelwerke gemessen. Als Null-Instrument diente ein Zeiger-Galvanometer der Land- und Seekabelwerke, mit zirka 5×10^{-7} Ampere Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit konnte durch Vorschaltung eines Widerstandes von 10 Stufen à 1000 Ohm weitgehend variiert werden.

Für die Widerstandsmessung war in die Hauptstromleitung eine größere Selbstinduktion von niedrigem Ohm'schen Widerstand eingebaut. Als solche dienten die hintereinandergeschalteten Wicklungen eines Transformators. Der Gleichstromwiderstand betrug zirka 1.5 Ohm, der Wechselstromwiderstand zirka 1000 Ohm. Die

¹ W. J. Müller, Z. f. Elektrochemie 30 (1924) p. 401.

Brückenordnung war an die Hilfselektrode und die zu untersuchende Anode angelegt. Als Wechselstromerzeuger diente die Kombination einer 220-Volt-Neonglimmlampe mit einem Drehkondensator und Blockkapazität. Zum Zweck der Vorpolarisation konnte mittels der Hilfselektrode an die Platinkathode eine beliebige Spannung angelegt werden. Sämtliche Einschalter und Umschalter waren ohne Quecksilber mit Hilfe der bekannten kleinen Druckschalter hergestellt.¹ Die Stromstärken sind nachstehend durchwegs in Milliampère, die Spannung nach Abzug von 0·685 von den gefundenen Werten (Förster) als ε_h angegeben.

3. Vorversuche.

Für die Versuche wurde die Elektrode durch Abschmirkeln gereinigt. Beim Einsetzen verhielt sich die Chromelektrode fast stets passiv und zeigte ein höheres, aber sehr variables Potential als $\varepsilon_h = 0$. In der zu manchen Versuchen verwendeten Chromosalzlösung tritt gewöhnlich nach kürzerer oder längerer Zeit Selbstaktivierung ein, welche dadurch kenntlich war, daß das Potential auf zirka $\varepsilon_h = -0\cdot34$ sich einstellte und die Elektrode sich unter Wasserstoffentwicklung auflöste. In saurer Chromisalzlösung sowie in Schwefelsäure konnte die Aktivierung durch einen kathodischen Stromstoß von nur 0·1 Ampere und von einigen Sekunden Dauer bewirkt werden.

Im Laufe einer Versuchsreihe bedeckte sich die Kathode mit einer grauen, immer dunkler werdenden Schicht, welche auf die Erscheinungen nur einen sehr geringen Einfluß hatte. Statt durch Abschmirkeln konnte die Elektrode auch durch anodische und darauf folgende kathodische Behandlung mit 8 Volt gereinigt werden, wodurch wieder eine vollkommen blanke Elektrode erzielt wurde.

Die ersten Versuche ergaben qualitativ, daß bis zu einer Stromstärke von zirka 5 Milliampere auf $0\cdot5\text{ cm}^2$ die aktivierte Elektrode zweiwertig unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff, der wahrscheinlich durch die Zersetzung des Chromosalzes in Chromisalz und Wasserstoff auftrat, unter verschwindend kleiner Polarisation vor sich ging. Wurde die Stromstärke über 5 Milliampere erhöht, so trat in allen Fällen ein sehr schnelles Fallen der Stromstärke, daß bei genügender Dauer mit Passivierung endete, ein. Ob die Elektrode nach Abstellung des Stromes noch aktiv oder passiv war, konnte ohne weiteres an den Potentialen ersehen werden, welche die Elektrode zeigte. War sie aktiv geblieben, so betrug das Potential zirka $\varepsilon_h = -0\cdot34$, war sie passiv geworden, zeigte es sich an den Potentialen, welche je nach der angelegten Spannung verschieden waren, mindestens aber $\varepsilon_h = \pm 0$ betrug, die passivierte Elektrode zeigte keine Wasserstoffentwicklung mehr.

¹ Die Quecksilber-Wippen und Stromwender, welche früher benutzt worden waren, wurden durch die oben angegebenen ersetzt, da eine Untersuchung der Luft über der Anordnung nach Stock einen beträchtlichen Quecksilbergehalt ergeben hat.

Für die theoretische Deutung ist diese Tatsache, nämlich, daß eine Chromanode sicher schon bei einem Potential $\epsilon = 0$ in den passiven Zustand übergeht, sehr bedeutungsvoll. Die Vorversuche gaben also ein Bild, welches mit den Feststellungen von Grube und anderen a. a. O. qualitativ übereinstimmt. Unterhalb einer gewissen Stromdichte bleibt das Chrom aktiv, oberhalb dieser Stromdichte wird es schnell passiv. Diese Grenzstromdichte kann man mit Grube als kritische Stromdichte bezeichnen.

Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß zur genaueren Feststellung dieser kritischen Stromdichte eine genaue Einstellung der Platinanode auf das Potential, das sie während der Elektrolyse zeigte, notwendig war. Schaltet man z. B. die Kombination ohne weiteres ein, so erhält man einen starken Stromstoß, welcher dadurch bewirkt wird, daß der an der Platinanode vorhandene Sauerstoff depolarisierend wirkt und die Kombination aktives Chrom-Schwefelsäure-Platin, natürlich eine unkontrollierbare Potentialdifferenz aufweist, die sich zunächst durch einen starken Stromstoß ausgleicht, bis nach Eintreten der Wasserstoffentwicklung am Platin die Verhältnisse konstant geworden sind. Dieser Stromstoß gemessene unter Umständen schon zur Passivierung der Chromelektrode. Es wurde deshalb bei den Hauptversuchen so verfahren, daß die Platinanode mit Hilfe der Hilfelektrode vor dem Versuche einiger Zeit kathodisch mit derselben Stromstärke, die für die Elektrolyse vorgesehen war, vorpolarisiert wurde, und die nachfolgenden Änderungen der Polarisation am Platin durch in möglichst aus-
geschieden wurden, daß man durch Umlagern einer Wippe die zu untersuchende Kombination mit der gegenwärtigen Zersetzung mit der vorpolarisierten Platinanode abschloß.

Hierbei gelang es, die Elektrolyse auf einen sehr geringen Versuchsstrom zu reduzieren, was zugetragene Elektroden waren von Tag zu Tag größer. Diese Unterschiede in der kritischen Stromstärke vorhanden, welche in der großen Teil der Versuche festgestellt werden. Die Elektrolyse wurde deshalb in einem elektrisch regulierten Wasser-Thermostaten eingebaut, und es gelang, die Schmelzung unter reproduzierbaren zu gestalten.

Versuche über die kritische Stromstärke.

Die folgenden Tabelle, über 20 Versuche, ergibt ein Bild über die bei 20 Beobachtungen der Elektrolyse, welche in Fig. 2 dargestellt sind. Zu den Zahlenangaben ist folgendes zu bemerken: Da die Eigenspannung der Elektroden Chrom-Schwefelsäure-Platin-Wasserstoff (z. B. 0,1 M) beträgt, was beim Kurvenverlauf dieser Kurve die kritische Stromdichte schon überschritten. Das Potential wurde durch Gegenhalten der Spannung, welche jeweils in der ersten Reihe der Tabelle vermerkt ist, eingestellt. Wurde eine höhere Zersetzung in der Tabelle angegeben, Gegenstrom

Elektrode

Geg. Sp.
Zeit

0°

2

4

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

26

28

30

32

Rückgang

Zustand

Elektrode

Geg. Sp.

Zeit

0°

2

4

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

26

28

30

32

Rückgang

Zustand

L. Frisch ge

rau, W. A.

1 Ein

Elektrode	I	II	III	IV	V	V	III
Geg. Sp.	— 0·15 V.	— 0·13 V.	— 0·14 V.	— 0·15 V.	— 0·13 V.	— 0·13 V.	— 0·12 V.
Zeit	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.
0*	4·7	—	—	5·3	—	—	6·0
2	4·7	5·2	5·4	5·3	5·6	5·5	6·0
4	4·7	1·5	1·7	5·8	5·6	5·2	5·0
6	4·7	0·7	0·8	5·4	5·5	2·0	5·8
8	4·7	0·5	0·5	5·4	5·0	1·0	3·0
10	4·7	0·35	0·4	5·4	1·6	0·6	1·3
12	4·6	0·28	—	5·4	0·9	0·4	0·7
14	4·6	—	—	5·4	0·5	0·3	0·5
16	4·6	—	—	5·4	0·4	—	0·38
18	4·5	—	—	5·3	0·3	—	—
20	4·1	—	—	5·2	0·27	—	—
22	0·8	—	—	5·2	—	—	—
24	0·5	—	—	2·5	—	—	—
26	0·4	—	—	1·0	—	—	—
28	0·3	—	—	0·6	—	—	—
30	0·28	—	—	0·4	—	—	—
32	0·22	—	—	0·3	—	—	—

Rückgang	sprungw.	—	—	gleichm.	—	gleichm.	—
Endzustand	Akt.	Pass.	Pass.	Akt.	Pass.	—	—

Elektrode	V.	VI.	VII.	Ältere Versuchsreihe ¹			
-----------	----	-----	------	-----------------------------------	--	--	--

Geg. Sp.	— 0·12 V.	— 0·12 V.	— 0·13 V.				
Zeit	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.

0*	6·0	—	5·7	7·8	7·8	7·1	7·4
2	6·0	5·9	5·7	7·8	7·6	7·1	7·4
4	6·0	3·0	5·8	7·7	7·5	7·0	7·4
6	6·0	1·3	5·8	7·7	7·1	6·8	7·4
8	5·9	0·7	5·0	7·7	7·0	2·2	7·4
10	3·5	0·5	1·5	7·7	1·9	1·0	7·4
12	1·5	0·35	0·8	7·5	0·8	0·9	7·4
14	0·8	—	0·5	7·2	0·4	0·7	7·4
16	0·5	—	—	7·0	0·3	0·6	7·2
18	0·37	—	—	2·0	0·2	0·4	7·2
20	—	—	—	0·8	—	0·3	7·0
22	—	—	—	0·3	—	0·2	2·2
24	—	—	—	0·3	—	—	1·0
26	—	—	—	0·2	—	—	0·8
28	—	—	—	—	—	—	0·3
30	—	—	—	—	—	—	0·3
32	—	—	—	—	—	—	0·2

Rückgang	ruhig	ruhig	ruckw.	—	—	—	—
Endzustand	Pass.	—	Akt.	Pass.	Akt.	Akt.	Akt.

I. Frisch gespült, II. Über Nacht geruht, blank, III. Anschließend hellgrau, IV. Anschließend grau, V. Anschließend dunkelgrau, VI. Anschließend schwarzgrau, VII. Anode gereinigt.

¹ Eingetragen von der 14. Sek. Anfangswert 7·6 M. A.

Elektrode	I	II	III	IV	V	V	III
Geg. Sp.	— 0·15 V.	— 0·13 V.	— 0·14 V.	— 0·15 V.	— 0·13 V.	— 0·13 V.	— 0·12 V.
Zeit	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.
0*	4·7	—	—	5·3	—	—	6·0
2	4·7	5·2	5·4	5·3	5·6	5·5	6·0
4	4·7	1·5	1·7	5·3	5·6	5·2	5·0
6	4·7	0·7	0·8	5·4	5·5	2·0	5·8
8	4·7	0·5	0·5	5·4	5·0	1·0	3·0
10	4·7	0·35	0·4	5·4	1·6	0·6	1·3
12	4·6	0·28	—	5·4	0·9	0·4	0·7
14	4·6	—	—	5·4	0·5	0·3	0·5
16	4·6	—	—	5·4	0·4	—	0·38
18	4·5	—	—	5·3	0·3	—	—
20	4·1	—	—	5·2	0·27	—	—
22	0·8	—	—	5·2	—	—	—
24	0·5	—	—	2·5	—	—	—
26	0·4	—	—	1·0	—	—	—
28	0·3	—	—	0·6	—	—	—
30	0·28	—	—	0·4	—	—	—
32	0·22	—	—	0·3	—	—	—
l-Rückgang	sprungw.	—	—	gleichm.	—	gleichm.	—
Endzustand	Akt.	Pass.	Pass.	Akt.	Pass.	—	—
Elektrode	V.	VI.	VII.	Ältere Versuchsreihe ¹			
Geg. Sp.	— 0·12 V.	— 0·12 V.	— 0·13 V.				
Zeit	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.
0*	6·0	—	5·7	7·8	7·8	7·1	7·4
2	6·0	5·9	5·7	7·8	7·6	7·1	7·4
4	6·0	3·0	5·8	7·7	7·5	7·0	7·4
6	6·0	1·3	5·8	7·7	7·1	6·8	7·4
8	5·9	0·7	5·0	7·7	7·0	2·2	7·4
10	3·5	0·5	1·5	7·7	1·9	1·0	7·4
12	1·5	0·35	0·8	7·5	0·8	0·9	7·4
14	0·8	—	0·5	7·2	0·4	0·7	7·4
16	0·5	—	—	7·0	0·3	0·6	7·2
18	0·37	—	—	2·0	0·2	0·4	7·2
20	—	—	—	0·8	—	0·3	7·0
22	—	—	—	0·3	—	0·2	2·2
24	—	—	—	0·3	—	—	1·0
26	—	—	—	0·2	—	—	0·8
28	—	—	—	—	—	—	0·3
30	—	—	—	—	—	—	0·3
32	—	—	—	—	—	—	0·2
Rückgang	ruhig	ruhig	ruckw.	—	—	—	—
Endzustand	Pass.	—	Akt.	Pass.	Akt.	Akt.	Akt.

I. Frisch gespült, II. Über Nacht geruht, blank, III. Anschließend hellgrau, IV. Anschließend grau, V. Anschließend dunkelgrau, VI. Anschließend schwarzgrau, VII. Anode gereinigt.

¹ Eingetragen von der 14. Sek. Anfangswert 7·6 M. A.

angelegt, so bleibt die Elektrode auch bei längerer Dauer des Versuches aktiv. Die Versuchsreihe, welche mehrfach wiederholt wurde und einigermaßen gut reproduzierbar war, zeigte, daß die kritische Stromstärke bei einer blanken, frischen Elektrode etwas kleiner war, als bei einer schon gebrauchten. Trotz der großen Schwankungen der gefundenen Grenzstromstärke zwischen 4·5 bis 7·5 MA, war der Abfall, wie Darstellung in Fig. 2 zeigt, ziemlich gleichmäßig. Interessant ist, daß gerade bei einer blanken Elektrode der Stromstärkeabfall oft sprunghaft, manchmal ruckweise und an Pulsation erinnernd, eintrat. Bei wiederholt benutzten, dunkel gewordenen Elektroden fällt die Stromstärke ruhig und gut ablesbar ab. Der Verlauf des Abfalles ist in diesen Fällen im ganzen Verlauf ein logarithmischer, wenn man von den Stromstärkewerten die

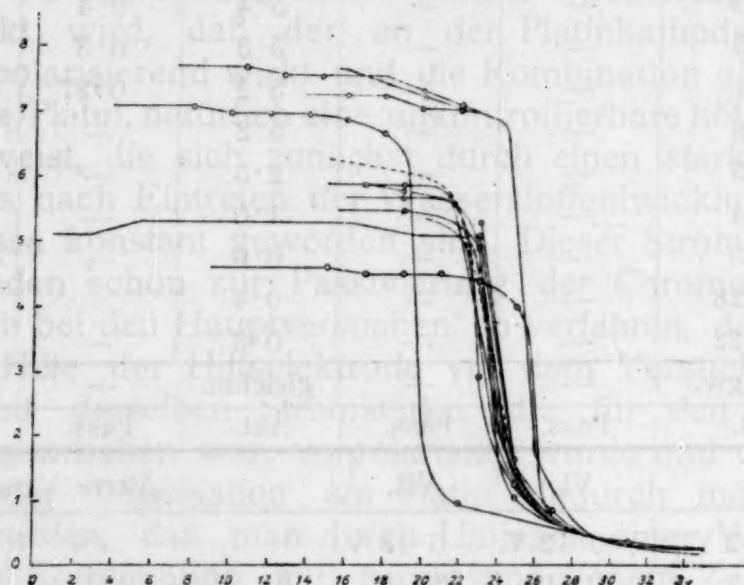


Fig. 2.

verbleibende Reststromstärke abzieht. Fig. 3 stellt die Abhängigkeit des Logarithmus der Stromstärken vermindert um die Reststromstärke mit der Zeit dar. Wie die Bemerkung über den Endzustand zeigte, führt dieser Stromabfall in der gegebenen Zeit nicht immer zur Passivierung. In einer Reihe von Fällen war die Elektrode nach dem Abstellen noch aktiv, was an dem Potential von ϵ_h zirka $-0\cdot34$ und Wasserstoffentwicklung zu erkennen war. Bei eingetretener Passivierung der Elektrode, wies diese ein Potential von $\epsilon_h = \pm 0$ auf, da ihr ja natürlich ein edleres Potential als das der entgegengeschalteten Platin-Wasserstoff-Elektrode nicht aufgedrückt werden konnte. Wurde der Strom während des Abfallens unterbrochen, so war die Elektrode jeweils noch aktiv. Hier ergab sich folgende, für die theoretische Betrachtung wichtige Tatsache:

1. Während des Stromabfalls ist die Elektrode im aktiven Zustand vorhanden;
2. die Passivierung tritt erst dann ein, wenn die Stromstärke schon auf sehr kleine Werte gesunken ist;

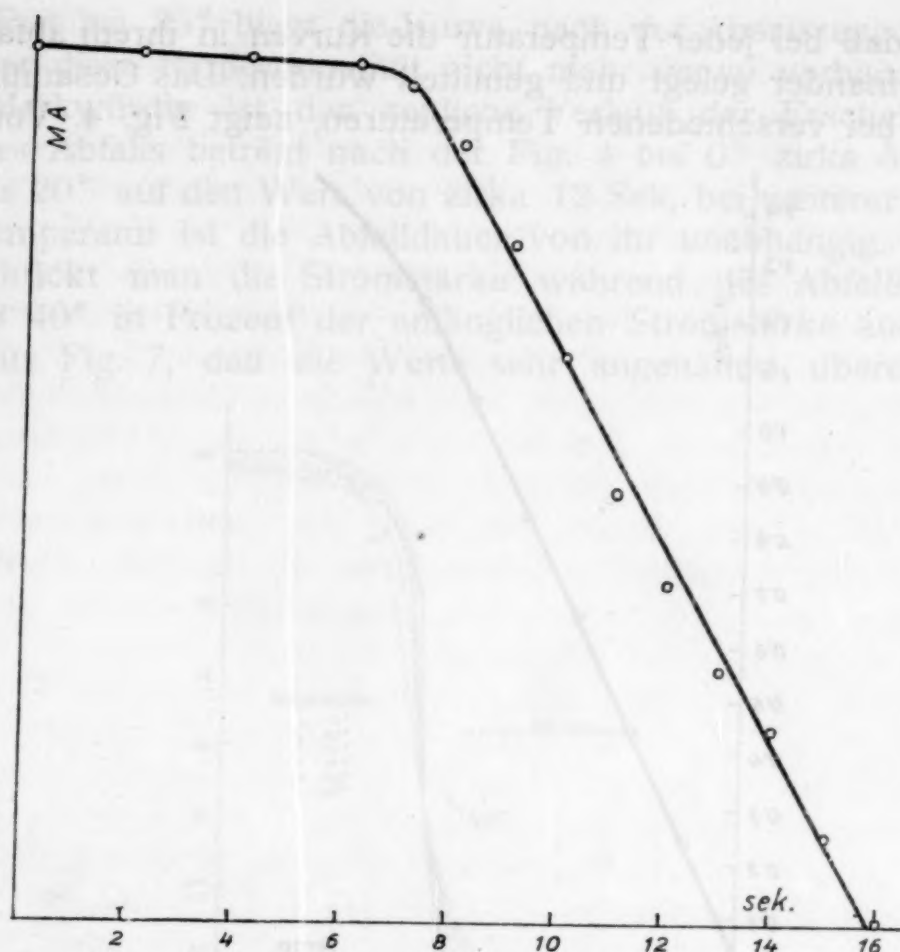


Fig. 3.

3. Das passiv gewordene Chrom zeigt als unangreifbare Elektrode das Wasserstoffpotential ϵ_h zirka ± 0 .

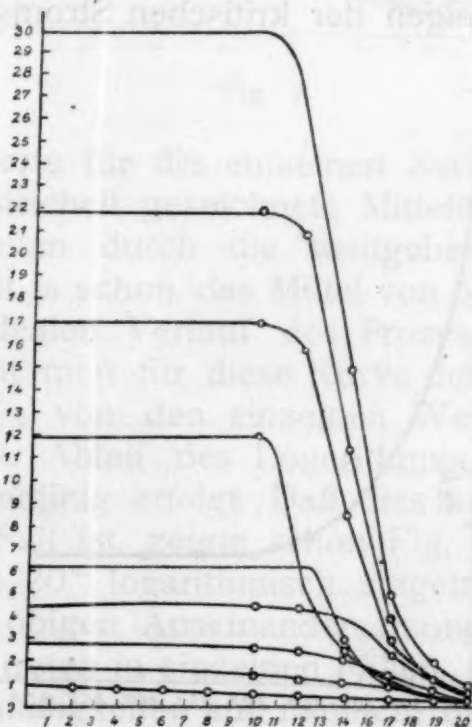


Fig. 4.

Auf diese Art wurden bei Temperaturen von 0 bis 40° Versuchsreihen angestellt und diese für jede Temperatur dadurch

gemittelt, daß bei jeder Temperatur die Kurven in ihrem abfallenden Teile aufeinander gelegt und gemittelt wurden. Das Gesamtbild des Verlaufes bei verschiedenen Temperaturen, zeigt Fig. 4. Von 0 bis

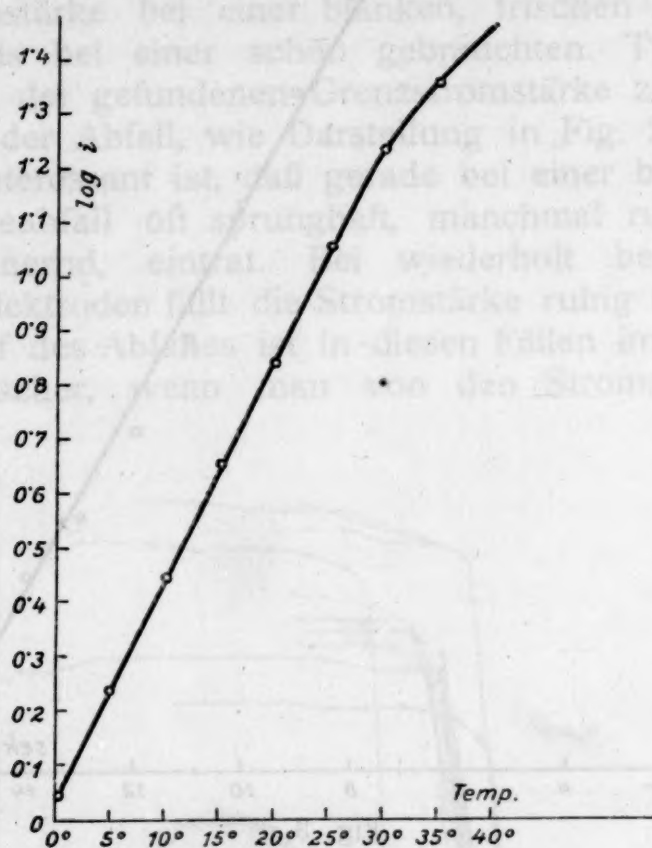


Fig. 5.

40° steigt die kritische Stromstärke von zirka 1 auf 30 Milliampere. Fig. 5 zeigt das Ansteigen der kritischen Stromstärke mit der Tem-

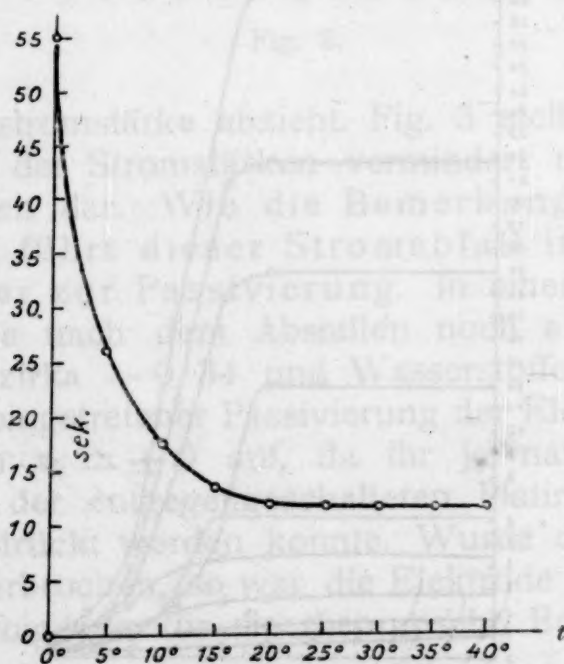


Fig. 6.

peratur in logarithmischer Auftragung. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß hier ein logarithmischer Zusammenhang vorhanden ist, d. h. der Logarithmus der kritischen Stromstärke ist der Temperatur proportional.

Erst bei 35° biegt die Kurve nach der Abszissenachse zu, so daß hier diese Proportionalität nicht mehr genau vorhanden ist.

Merkwürdig ist der zeitliche Verlauf der Erscheinung. Die Zeit des Abfalls beträgt nach der Fig. 4 bei 0° zirka 56 Sek. und fällt bis 20° auf den Wert von zirka 12 Sek. bei weiterer Steigerung der Temperatur ist die Abfalldauer von ihr unabhängig. (Fig. 6).

Drückt man die Stromstärke während des Abfalls zwischen 15 und 40° in Prozent der anfänglichen Stromstärke aus, so sieht man aus Fig. 7, daß die Werte sehr angenähert übereinstimmen.

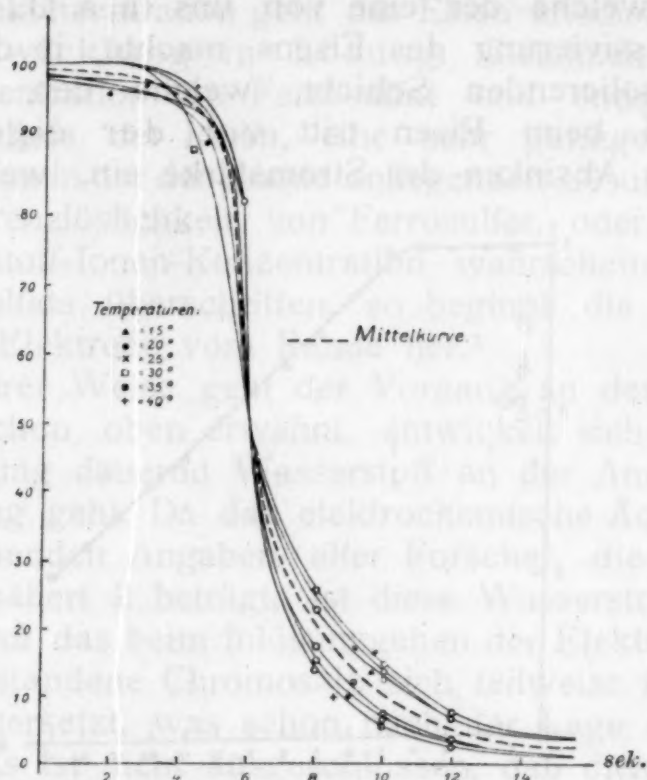


Fig. 7.

Mittelt man die Werte für die einzelnen Zeiten, so erhält man die in Fig. 7 stark gestrichelt gezeichnete Mittelkurve, welche man, da hier alle Zufälligkeiten durch die weitgehende Mittelung — jede einzelne Kurve stellt ja schon das Mittel von 5 bis 10 Beobachtungen dar — als dem idealen Verlauf des Prozesses entsprechend betrachten kann. Zieht man für diese Kurve den Wert der Reststromstärke mit zirka 2% von den einzelnen Werten ab, so zeigt sich auf Fig. 8, daß der Abfall des Logarithmus der Stromstärke mit der Zeit streng geradlinig erfolgt. Daß dies auch bei den einzelnen Temperaturen der Fall ist, zeigte schon Fig. 3, welche den Abfall der Stromstärke bei 20° logarithmisch aufgetragen zeigt.

Wie aus den obigen Auseinandersetzungen zu den einzelnen Kurven hervorgeht, treten in einzelnen Fällen, besonders bei blanken Elektroden Unregelmäßigkeiten auf, nämlich, daß der Abfall zunächst verzögert ist und dann sprungweise eintritt. Ist die Elektrode von vorhergehenden Versuchen mit einer grauen Schicht, die aus Verunreinigungen des Goldschmidtchroms herrühren, bedeckt, so tritt der Abfall wesentlich regelmäßiger auf.

Wodurch wird in diesem Fall der Stromabfall bewirkt? Bei der Diskussion dieser Frage ist vor allem die Tatsache zu beachten, daß das Chrom während des ganzen Abfalls in aktivem Zustand vorhanden ist und erst nach vollendetem Abfall in den passiven Zustand übergeht. Dies weist zwingend darauf hin, daß der Grund des Abfalls nicht in einer irgendwie gearteten Veränderung des Metalls seinen Grund hat, sondern auf einem Vorgang beruht, der sich in der dem Metall anliegenden Lösungsschicht vollzieht und welcher nach Analogie mit den Beobachtungen, welche der eine von uns (a. a. O., p. 408) bei Versuchen mit Passivierung des Eisens machte, in der Bildung einer unlöslichen isolierenden Schicht, welche den Abfall bewirkte, besteht. Auch beim Eisen tritt vor der eigentlichen Passivierung ein Absinken der Stromstärke ein, welches einwandfrei

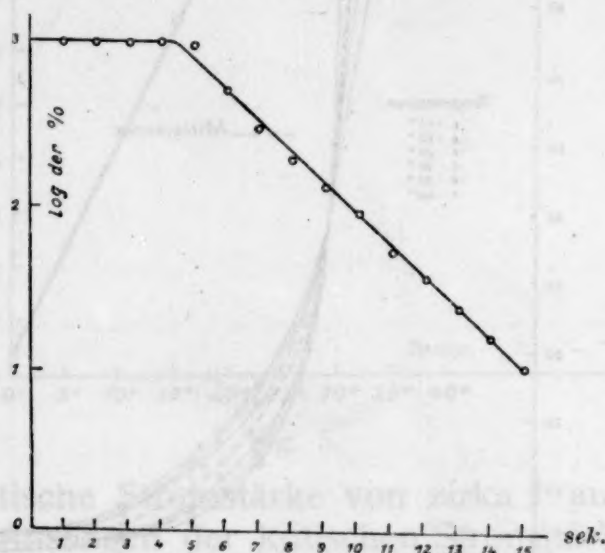


Fig. 8.

dadurch erklärt werden konnte, daß sich auf der Elektrode eine isolierende Eisensalzsäure Schicht niederschlägt, welche durch Verringerung der freien Oberfläche des Metalls den Widerstand erhöht und so scheinbar das Potential erhöht wird und zum Schluß zu höheren Stromdichten führt, welche passivierend wirken.

Beim Eisen ist die Gesamtdauer des Stromdurchganges, welcher zur Bildung der Schicht notwendig ist, der verwendeten Stromdichte antipar, und zwar ungefähr umgekehrt proportional, während beim Chrom scheinbar eine solche Beziehung nicht vorhanden ist, das Chrom also oberhalb der kritischen Stromdichte außerordentlich schnell passiviert wird. Ferner beobachtet man beim Eisen mit Hilfe von Wechselstrom während des Stromabfalls eine Widerstandserhöhung, während dieses beim Chrom bisher nicht gefunden werden konnte.¹

¹ Die Versuche wurden allerdings in einem Gebäude, das durch nahestehende Maschinen dauernd stark erschüttert wurde, vorgenommen. Schon bei den ersten Versuchen am Eisen hatte der eine von uns beobachtet, daß Erschütterungen, z. B. das Gehen eines Aufzuges während des Versuches, den beobachteten Widerstand herabsetzt. In dem später benutzten Raum konnten auch früher gefundene sehr hohe Widerstandswerte beim Eisen (zirka 1000 bis 3000 Ohm) nicht mehr reproduziert

Es sind also Unterschiede zwischen den Erscheinungen, die wir beim Chrom beobachtet, und den beim Eisen beobachteten vorhanden, und es ist zunächst die Frage zu behandeln, worauf dieser Unterschied beruhen kann, und wie sich die Schichtbildung am Chrom erklären läßt. Der Unterschied wird sofort klar, wenn man an der Hand der chemischen Eigenschaften der in Frage kommenden Salze die Bildungsmöglichkeit einer solchen Schicht bei beiden Metallen betrachtet.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse beim Eisen. Auch bei höherer Säurekonzentration geht das Eisen anodisch ohne jede Wasserstoffentwicklung in Lösung. Gleichzeitig bildet sich eine hohe Konzentration an Ferrosulfat und entsprechend dem Wanderungsverhältnis der Ionen, eine sehr geringe Wasserstoffionen-Konzentration in der der Anode anliegenden Lösungsschicht aus. Wird nun die Grenzlöslichkeit von Ferrosulfat, oder was bei der geringen Wasserstoff-Ionen-Konzentration wahrscheinlich ist, eines basischen Ferrosulfats überschritten, so beginnt die Ausscheidung und bedeckt die Elektrode vom Rande her.¹

In ganz anderer Weise geht der Vorgang an der Chromanode vor sich. Wie schon oben erwähnt, entwickelt sich während der anodischen Beladung dauernd Wasserstoff an der Anode, so lange sie aktiv in Lösung geht. Da das elektrochemische Äquivalent nach den übereinstimmenden Angaben aller Forscher, die es bestimmt haben, sehr angenähert 2 beträgt, ist diese Wasserstoffentwicklung so zu erklären, daß das beim Inlösengehen der Elektrode in großer Konzentration entstandene Chromosalz sich teilweise in Chromisalz und Wasserstoff zersetzt, was schon nach der Lage der Potentiale erfolgen sollte.² Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Zerfall an der Oberfläche des metallischen Chroms durch katalytische Beeinflussung durch die Metalloberfläche rascher vor sich geht. Hiedurch treten zwei Wirkungen auf. Einmal wird die der Metalloberfläche zunächst liegende Schicht durch die entstehenden Wasserstoffbläschen dauernd gerührt, was natürlich einen gewissen störenden

werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß man bei absolut ruhiger Aufstellung auch beim Chrom eine Erhöhung der Widerstandswerte wird festhalten können. Es ist aber natürlich möglich, daß die Schicht sich so dünn ausbildet, daß sie einen Kondensator von großer Kapazität darstellt, welcher dann bei Messungen mit Wechselstrom überhaupt nicht als Ohm'scher Widerstand in Erscheinung tritt. Außerdem kann die Schicht ja nur während der kurzen Zeit von zirka 14 Sekunden vorhanden sein, so daß es schwierig sein wird, sie durch Widerstandsmessung festzustellen.

¹ Beim Eisen läßt sich die Bildung dieser Schicht bei schwacher Beleuchtung der Elektrode mit dem bloßen Auge oder einem schwach vergrößernden Mikroskop gut beobachten; sie setzt mit Abfallen der Stromstärke vom Rande her ein; es lauten Schlieren über die Fläche und dann kriecht, nur bei günstiger Beleuchtung und großer Aufmerksamkeit sichtbar, vom Rande her die Deckschicht vor. Sie ist weiß, manchmal erscheint sie leicht bräunlich. Am besten beobachtet man sie an Stellen, welche etwas rauh sind und infolge fast seitlicher Beobachtung dunkel erscheinen. Die Schicht verschwindet bei ungeschützter Elektrode wieder, gleichzeitig läuft eine dicke Schliere über die Elektrode, welche dann quecksilberglänzend ist.

² Vgl. Assen Asmanow, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 160 (1927) 209

Einfluß auf die Einstellung der Erscheinungen haben muß. Hierfür spricht, daß die starke Beeinflussung der Zeiterscheinungen durch Bedeckung der Elektrode mit dem Hütchen nicht oder nur in sehr geringem Maße vorhanden ist. Die zeitlichen Erscheinungen sind an der nicht bedeckten und sogar an einer hängenden Elektrode annähernd die gleichen wie an der bedeckten.

Durch die Zersetzung des Chromosalzes entsteht aber in der der Elektrode anliegenden Schicht Chromisalz, welches erheblich weniger basisch als das Chromosalz ist. Würde diese Zersetzung nicht eintreten, so wären Erscheinungen der gleichen Art, wie sie beim Eisen beobachtet wurden, zu erwarten, da sich das Chromosalz chemisch ungefähr wie Ferrosalz verhalten muß. Durch das Auftreten des viel leichter hydrolisierbaren Chromisalzes ist aber die Möglichkeit des Auftretens von einer Schicht aus basischem Chromisalz oder gar Chromihydroxyd gegeben. Zieht man die Ähnlichkeit der Chromisalze mit den Aluminiumsalzen zur Erklärung heran, so sieht man folgendes: Das anodische Verhalten des Aluminiums wird dadurch beherrscht, daß in der der Anode anliegenden Schicht auch in sauren Elektrolyten außerordentlich schnell Hydrolyse eintritt und Aluminiumhydroxyd sich abscheidet, welches als Sperrschicht wirkt. In ganz analoger Weise wird sich aus der der Anode anliegenden chromisalzhaltigen Schicht basisches Chromisalz, beziehungsweise Chromihydroxyd bilden, das sich als Deckschicht auf die Anode auflegt und dadurch den Stromrückgang bewirkt. Der Unterschied zwischen Aluminium und Chrom besteht nun darin, daß beim Aluminium die Deckschicht bis zu den höchsten Stromdichten bestehen bleibt, wodurch das Aluminium eine Sperr-elektrode bildet, während beim Chrom Passivierung des Metalls eintritt, wodurch die Nachlieferung des zur Schichtergänzung notwendigen Salzes wegfällt, die Schicht sich dann in der hinzudiffundierenden Säure auflöst und das Metall blank zurückbleibt.

Das Aluminium stellt also den typischen Fall von Deckschicht-passivierung im Sinne Foersterns dar. Das Metall selbst wird nicht passiv. Löst sich an einer Stelle durch Diffusion die Schicht auf, so geht an dieser Stelle das Aluminium sofort wieder dreiwertig in Lösung, so daß durch Hydrolyse der neu in Lösung gegangenen Aluminiummengen die Deckschicht sich sofort wieder ergänzen kann. Die Vorstellung, die wir uns nach diesem von der Passivierung des Chroms in saurer Lösung bilden müssen, ist also folgende: Die Chromanode geht primär als Chromosalz in Lösung. Aus der der Anode anliegenden Lösungsschicht werden gleichzeitig die Wasserstoffionen durch Wanderung weitgehend entfernt, so daß in ihr nur eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration herrscht. Gleichzeitig wird diese Schicht durch den durch Zerfall des Chromosalzes sich bildenden Wasserstoff stark gerührt und die Konzentration am Chromisalz steigt. Wird eine gewisse Grenzkonzentration an Chromisalz in der anliegenden Lösungsschicht überschritten, so scheidet sich Chromihydroxyd ab und deckt die Elektrode ab.

Diese Vorstellung klärt auch die auf p. 6 geschilderten Beobachtungen über die Verschiedenheiten des Abfalls auf. Zunächst ist klar, daß individuelle Verschiedenheiten in den einzelnen Beobachtungsreihen vorhanden sein müssen. Es handelt sich ja um die Ausscheidung eines festen Stoffes aus einer Lösung, welche natürlich nicht immer in genau gleicher Weise erfolgt. Es kann z. B. die Übersättigung, bei der die Ausscheidung beginnt, sehr verschieden sein. Ist diese Übersättigung groß, so wird der Beginn der Ausscheidung zunächst verzögert sein, im Momente des Einsetzens aber wird diese mit großer Geschwindigkeit eintreten, wodurch der Abfall nur anfangs sehr schnell erfolgt. Dieses Verhalten wurde meist an gut gereinigten Elektroden beobachtet, wo keine natürlichen Keime, die den Beginn der Ausscheidung begünstigen, vorhanden waren. Der Unterschied zeigte sich in den Oszillogrammen (Fig. 11 und 12), von welchen das erste eine ein übersättigtes Abfallen, das zweite das normale logarithmische Abfallen zeigte. War die Elektrode mit einer grauen Schicht, welche aus den anodisch nicht löslichen Verunreinigungen des Goldschmidtchroms bestand, bedeckt, so ging die Ausscheidung in regelmäßigem logarithmischem Abfall vor sich. Diese Bedeckung wirkte offenbar als Keim für die regelmäßige Abscheidung des Chromhydroxydes.

II. Stromspannungskurven des Chroms.

Die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Tatsachen über die zeitlichen Erscheinungen beweisen, daß die Vorstellung, daß die anodischen Stromdichte-Potentialkurven aus zwei durch einen plötzlichen Potentialsprung von mehr als 1 Volt getrennten Ästen bestehen, nicht vollständig den Tatsachen entsprechen kann. Alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich zwischen dem Vorgang des aktiven Inlösungsgehens des Chroms und dem Vorgang des passiven Verhaltens der Elektrode ein vermittelnder Vorgang, der sich noch am aktiven Chrom vollzieht und mit allergrößter Wahrscheinlichkeit in der Bildung einer isolierenden Schicht aus Chromhydroxyd besteht, einschleibt. Allerdings wird dieser Vorgang oberhalb der vorläufig so genannten »kritischen Stromstärke« so schnell vor sich gehen, daß er mit den üblichen Hilfsmitteln beachtet, nicht mehr in Erscheinung tritt und so der Eindruck einer plötzlichen Änderung entsteht. Um derartige Vorgänge beobachten zu können, muß man die Stromzeitkurve mit Hilfe eines momentan sich einstellenden Instrumentes aufnehmen, als welches wir einen Oszillographen benutzt haben. Da der uns zur Verfügung stehende Siemens'sche Oszillograph, zu welchem Schleifen mit einer Empfindlichkeit von 1 bis 500 Milliampere vorhanden waren, zur Aufnahme sehr schneller Vorgänge bestimmt war, mußte für unsere Zwecke nur die Umlaufgeschwindigkeit der Trommel stark herabgesetzt werden. Dies geschah durch Einbau einer Übersetzung und Herabsetzen der Motorgeschwindigkeit durch einen Widerstand.

Die eingebaute elastische Kupplung zwischen Motorwelle und Filmtrommel bewegte bei kleiner Umdrehungszahl den Filmstreifen nicht gleichmäßig genug, sie wurde deshalb durch eine feste ersetzt.

Zur Herstellung der Zeitmarken wurde ein Metronomunterbrecher benutzt, dessen Stromstöße mit einer zweiten Oszillographen-

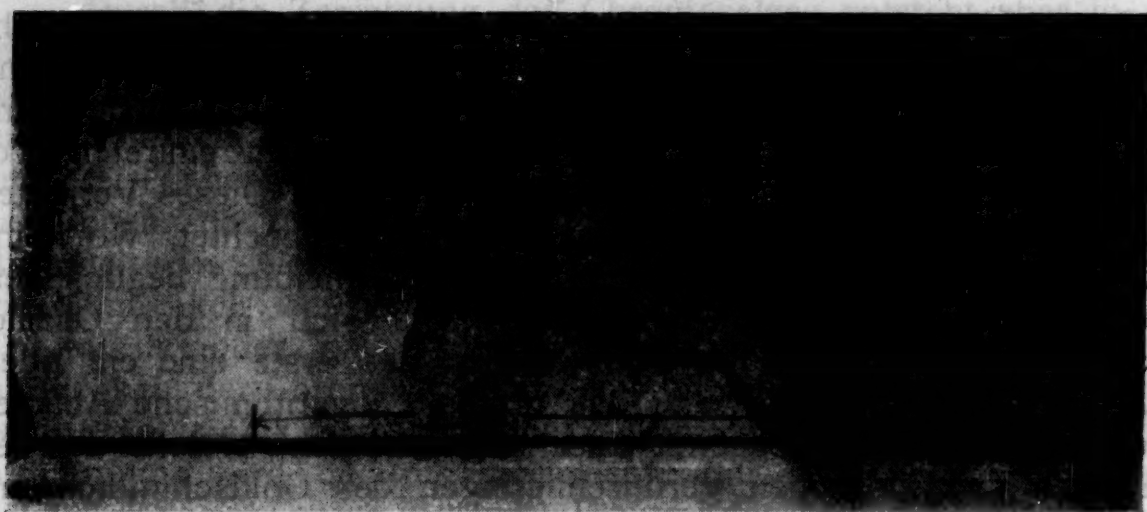


Fig. 9.

schleife aufgezeichnet wurden. Zur Auswertung der Stromstärke wurde zunächst ein Strich mittels eines Hilfsstromkreises in Höhe einer in der Nähe der benutzten Anfangsstromstärke liegenden Stromstärke erzeugt. Die Versuche wurden alle in norm. Schwefelsäure

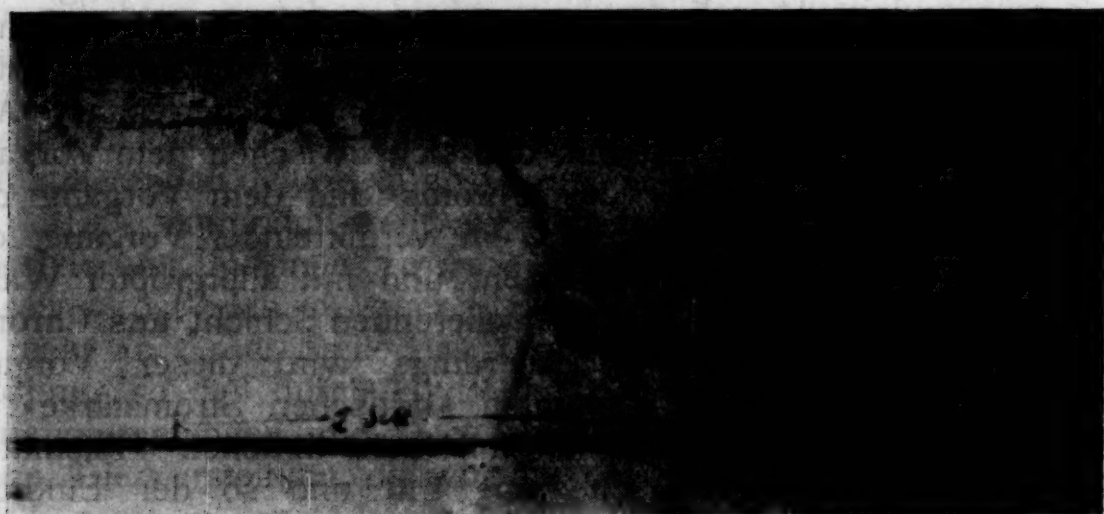


Fig. 10.

bei 40° durchgeführt. Fig. 9 und 10 zeigen den Verlauf bei höher angelegten Spannungen und Stromdichten, wobei der Endpunkt der Kurve 9 noch im Reststromgebiet, der Endpunkt der Kurve 10 schon im Gebiet des sechswertigen Inlösungsgehen des Chroms liegt. Die Originalkurve bei der kritischen Stromdichte waren zur Reproduktion zu schwach. In Fig. 11 bis 14 sind die Kurven ausgewertet wiedergegeben.

Schon ein Blick auf diesen Kurven zeigt, daß die bei hohen Stromdichten erhaltenen prinzipiell denselben Verlauf haben, wie die Kurven im Gebiet der »Grenzstromstärke.« Die Anfangsstromstärke ist sehr hoch und fällt auf einer anscheinend logarithmischen Kurve bis zu der Konzentration ab, wo die Bedeckung einsetzt. Von hier ab tritt ein schnelles, aber ebenfalls logarithmisches

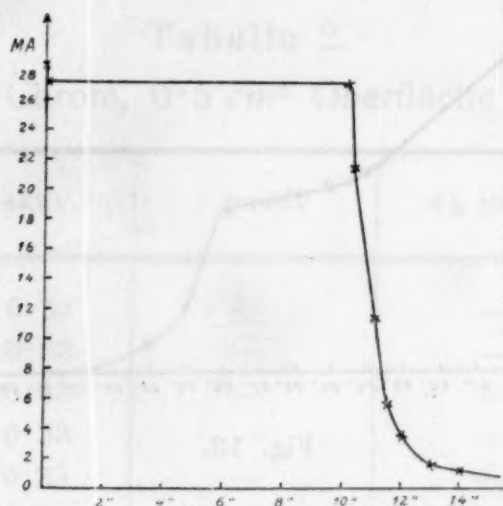


Fig. 11.

Absinken bis zur endgültigen Stromstärke am passiven Metall ein. Die außerordentlich kurze Zeitdauer der ganzen Erscheinung bei der Anfangsstromstärke von 176 Milliampere, im ganzen nur 0.3 Sek., macht es begreiflich, daß man ohne dieses Hilfsmittel die

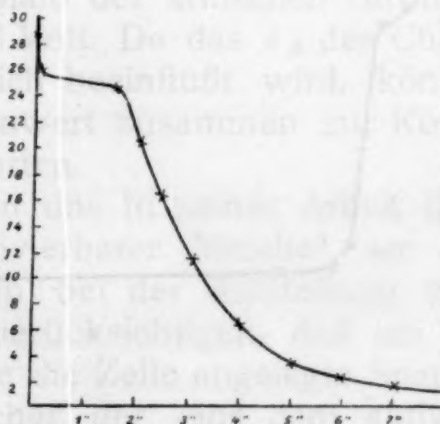


Fig. 12.

Erscheinung überhaupt nicht bemerken konnte, sondern an ein momentanes Absinken der Stromstärke glaubte. Leider war es technisch unmöglich, mit dem Oszillographen gleichzeitig eine Spannungszeitkurve aufzunehmen. Es lassen sich aber die Anfangswerte der Elektrodenspannung aus den Versuchsdaten leicht berechnen; nach dem Ohm'schen Gesetz besteht die Beziehung $e + \varepsilon = i n$, wo e die an die Zelle angelegte Spannung, ε die Eigen-

spannung der Zelle, i die Stromstärke und w den Widerstand des gesamten Stromkreises bedeutet. Da der letztere bei den beiden Versuchen nur verschwindend wenig verschieden sein kann, läßt er sich aus den beiden Versuchen berechnen und ergibt dann mit

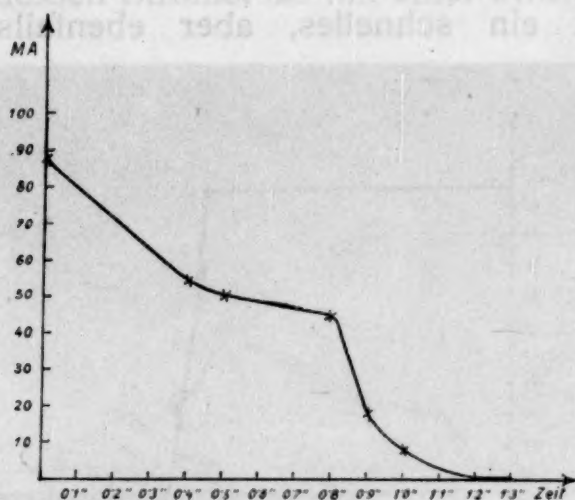


Fig. 13.

seinem Zahlenwert angesetzt, Werte für ε , welche sich zu -0.32 Volt in beiden Fällen berechnen. Diese Werte stellen direkt das ε_h der Chromelektrode dar, da sie ja gegen eine Wasserstoff entwickelnde

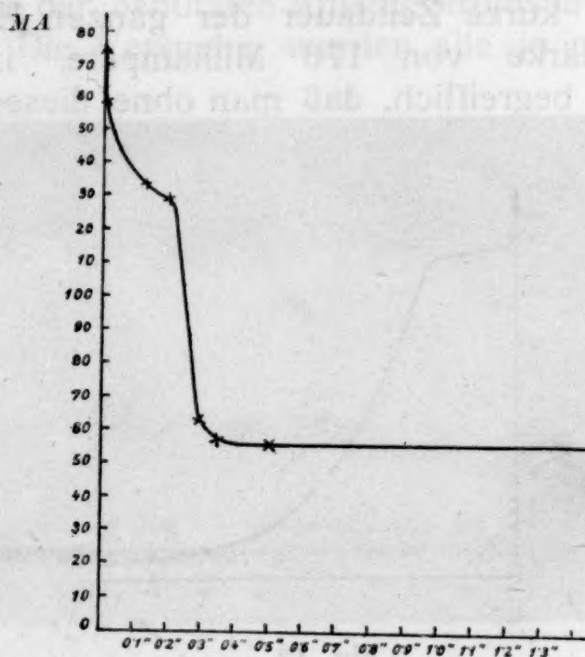


Fig. 14.

Platinelektrode in norm. Schwefelsäure gemessen sind, welche, da sie ja sehr groß ist, auch bei dieser Stromstärke sehr angenähert das Normal-Wasserstoffpotential von zirka -0.685 gegen die sonst benutzte Quecksilber-Quecksilbersulfat norm. Schwefelsäure zeigte.

Die folgende Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der ermittelten Spannungs- und Stromwerte. In der ersten Kolonne steht

die am aktiven Chrom ermittelte Stromstärke, in der zweiten das dazu ermittelte Potential ε_h , die dritte Kolonne enthält die im passivierten Zustand ermittelte Stromstärke, welche bis auf den letzten Wert praktisch gleich Null war. Die nächste Kolonne das dazu ermittelte passive Potential ε_h und die letzte Kolonne für die Fälle wo Passivierung eintrat, die Zeitdauer der Passivierung.

Tabelle 2.

Passivierung von Chrom, 0.5 cm^2 Oberfläche in norm. H_2SO_4 .

i aktiv (Milliampere)	ε_h aktiv.	i passiv	ε_h passiv	Zeit (Sekunden)
6.0	— 0.33	—	—	—
1.5	— 0.33	—	—	—
2.0	— 0.33	—	—	—
3.0	— 0.33	—	—	—
4.0	— 0.33	—	—	—
5.0	— 0.32	—	—	—
6.0	— 0.32	—	—	—
30.8	— 0.32	0	+ 0.00	12
100.00	— 0.32	0	+ 1.0	1.2
176.00	— 0.32	56	+ 1.27	0.35

Die Werte unterhalb der kritischen Stromdichte betragen, wie Tab. 2 zeigt, etwa 0.3 Volt. Da das ε_h des Chroms durch die Temperatur nur unwesentlich beeinflusst wird, können wir diese Werte mit dem Oszillographenwert zusammen zur Konstruktion der Stromspannungskurve verwenden.

Wie der eine von uns in seiner Arbeit über die Stromdichte-Potentialkurven passivierbarer Metalle¹ am Beispiel des Eisens gezeigt hat, muß man bei der Aufstellung von Stromspannungskurven die Tatsache berücksichtigen, daß ein passivierbares Metall bei einer bestimmten an die Zelle angelegte Spannung zwei Potentialwerte zeigt, von welcher der eine dem aktiven, der andere dem passiven Zustand entspricht, welche durch einen zeitlich verlaufenden Vorgang — den der Bedeckung — von einander abgetrennt sind. Fig. 15 zeigt eine solche Kurve für Eisen, welche den Zahlen der Tabelle (p. a. a. O.) entnommen ist. In Fig. 16 sind die Werte für das Chrom in analoger Weise aufgetragen. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß die Stromdichte-Spannungskurve für Chrom genau dasselbe Bild zeigt, wie die für Eisen. In beiden Fällen haben wir bis zu sehr hohen Stromdichten beim Chrom bis zu

¹ W. J. Müller, Wiener Monatshefte 48 (1927), 61.

0.35 Ampere auf den Quadratcentimeter ein ohne wesentliche Polarisationserscheinung verlaufendes Inlösungsgehen der aktiven Modifikation. In beiden Fällen fallen bei niedriger Stromdichte die Stromstärkewerte auf ein passives Reststrompotential. Der größte Unterschied liegt in den notwendigen Zeiten, welche an den gestrichelten Verbindungslinien angeschrieben sind. Während beim Eisen die Zeit bis zum Abfall bei der niedrigsten passivierenden

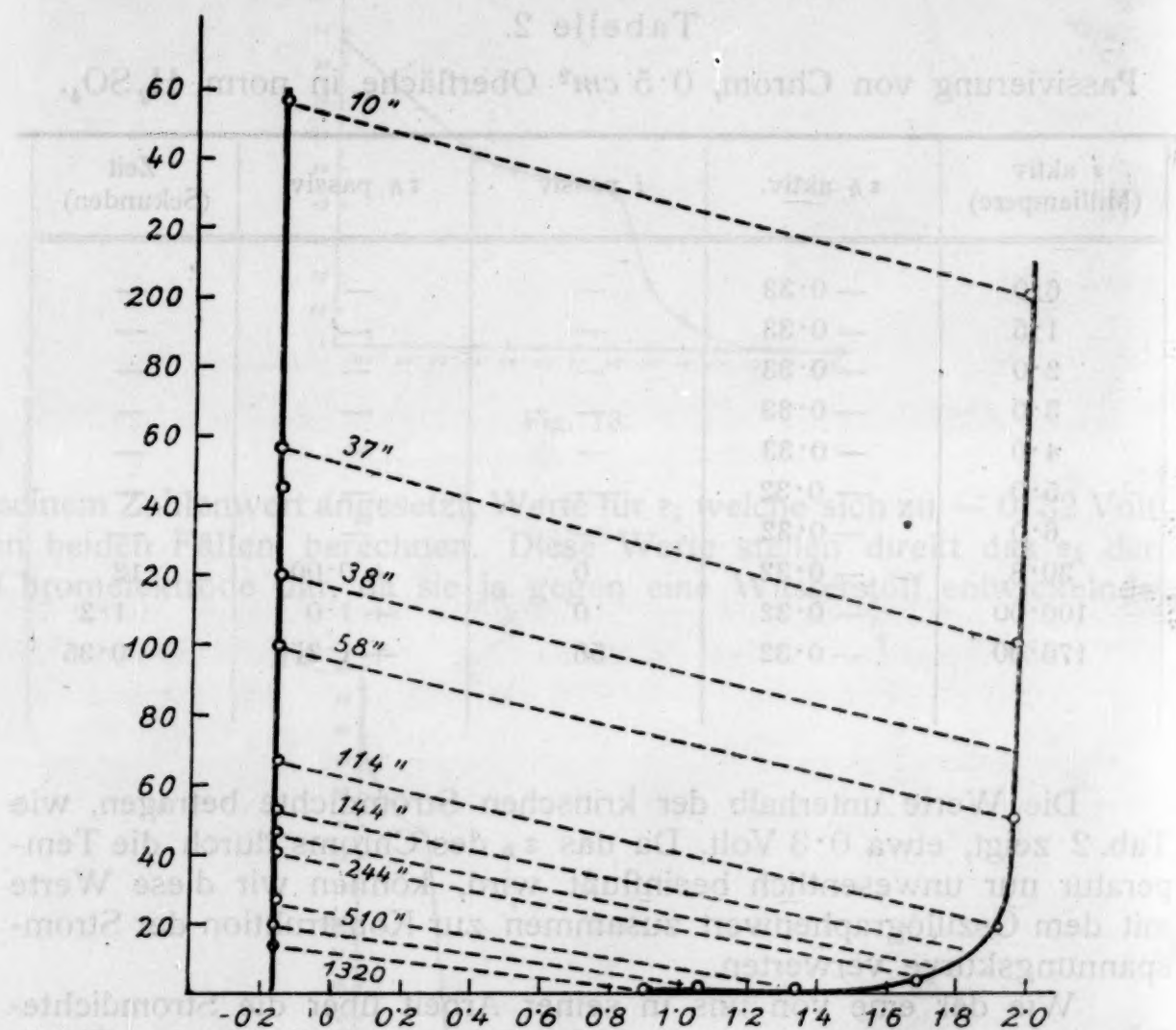


Fig. 15.

Stromdichte, welche also der bisher sogenannten »kritischen Stromstärke« beim Chrom entspricht, etwa 850 Sek. dauert, dauert sie bei dieser Stromdichte beim Chrom nur zirka 16 Sek. Bei der Stromdichte von ungefähr 350 Milliampere dauert die Passivierung beim Eisen etwa 9 Sek. beim Chrom nur 0.3 Sek. Während die niedrigste Spannung, bei welcher Eisen wirklich passiv bleibt, ungefähr $\epsilon_h + 0.6$ Volt beträgt, ist das Chrom schon bei einem Potential von $\epsilon_h \pm 0$ in den passivierenden Zustand überzuführen.

Diese Tatsachen zeigen zwingend, daß zwischen dem Passivierungsverlauf des Eisens und dem des Chroms prinzipielle Unterschiede nicht existieren, so daß die Überlegungen, welche a. a. O. für Eisen angestellt wurden, für das Chrom in vollständig analoger Weise gelten müssen.

In seiner Arbeit a. a. O., p. 78 zog Herr Grube¹ aus seinen Versuchen über die Passivierung des Chroms den Schluß: Es erscheint nicht plausibel in einer solchen Lösung die Bildung einer Salzkruste auf der Anode anzunehmen, vielmehr kommt wohl hier nur eine begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit des Anodenvorganges in Betracht.«

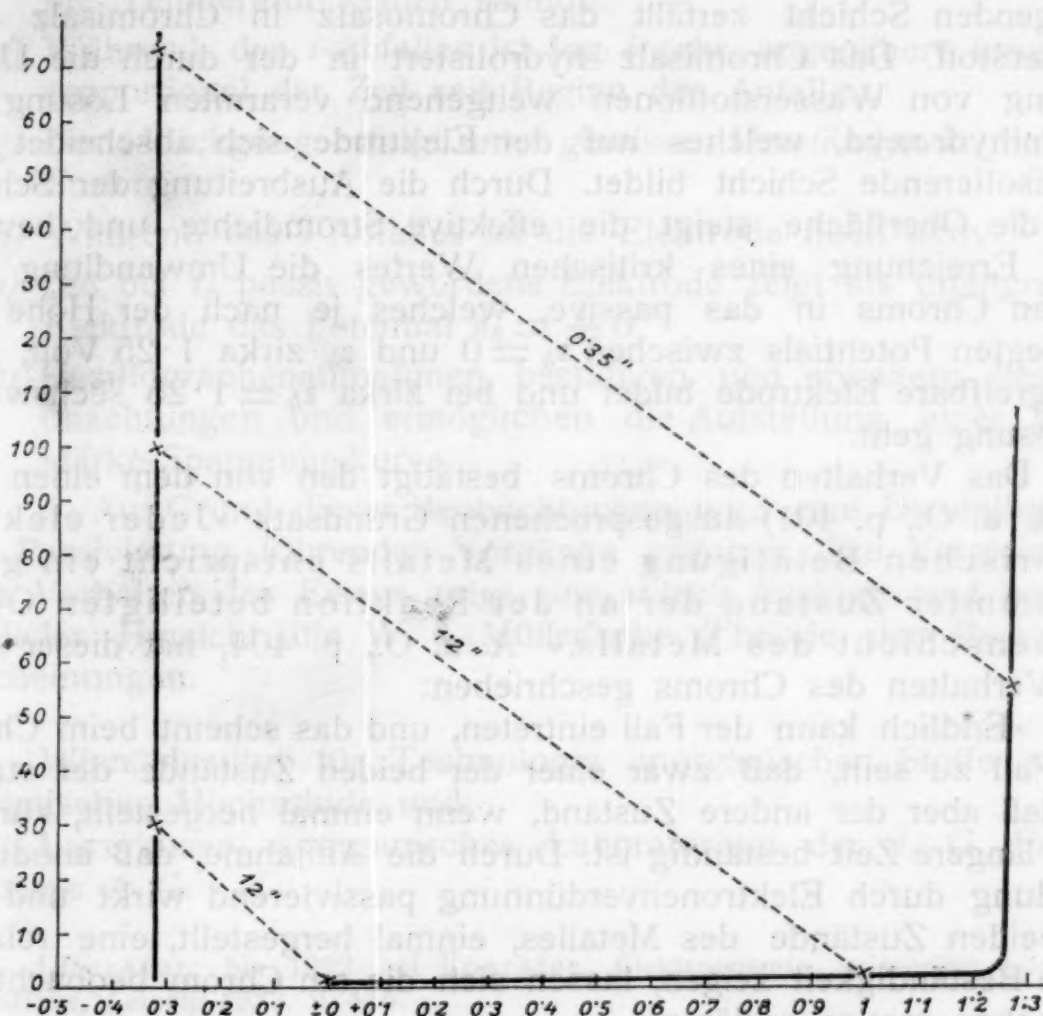


Fig. 16.

Wir glauben nicht, daß dieser Schluß sich gegenüber dem hier beigebrachten Tatsachenmaterial halten läßt. Die Tatsache, daß

¹ An derselben Stelle wendet Herr Grube gegen die Überlegungen des einen von uns a. a. O. ein, daß auch das Kupfer in Sulfatlösungen Passivität zeigen müßte. Versuche mit einer geschützten Kupferelektrode, auf welche wir in Kürze ausführlicher zurückkommen, haben gezeigt, daß bei Kupfer in norm. Schwefelsäure ein Stromstärkeabfall bei anodischer Beladung in genau derselben Weise wie beim Eisen eintritt. Es scheint aber, daß im Falle des Kupfers auch die bedeckte Elektrode bei scheinbar höherem Potential zweiwertig in Lösung geht und somit eine Analogie für eine reine Bedeckung der Passivität darstellt, wie sie Rothmund und sein Mitarbeiter beim Zinn und auch bei Nickel in chloridhaltigen Lösungen beobachtet hat. Es ist wichtig zu beachten, daß die Bedeckung nicht notwendig zur eigentlichen Passivierung (chemische Passivierung im Sinne Foerster's) führen muß. Dies hängt in erster Linie davon ab, ob die durch die Bedeckung bewirkte Erhöhung der Stromdichte bis zu der zur Passivierung am Metall notwendigen Stromdichte führt, welche bei verschiedenen Metallen sehr verschieden sein kann und muß.

das Chrom bis zur Stromdichte von 0·35 Ampère pro Quadrat-zentimeter aktiv ohne wesentliche Polarisation in Lösung geht, zeigt, daß von irgend einer Verlangsamung des Anodenvorganges nicht die Rede sein kann. Die Analogie der Abfallkurven mit denen des Eisens beweist zwingend, daß der Vorgang der Passivierung einer aktiven Chromelektrode folgender ist:

Das Chrom geht aktiv zweiwertig in Lösung, in der der Anode anliegenden Schicht zerfällt das Chromosalz in Chromisalz und Wasserstoff. Das Chromisalz hydrolisiert in der durch die Überführung von Wasserstoffionen weitgehend verarmten Lösung zu Chromihydroxyd, welches auf der Elektrode sich abscheidet und eine isolierende Schicht bildet. Durch die Ausbreitung der Schicht über die Oberfläche steigt die effektive Stromdichte und bewirkt nach Erreichung eines kritischen Wertes die Umwandlung des aktiven Chroms in das passive, welches je nach der Höhe des angelegten Potentials zwischen $\varepsilon_h = 0$ und ε_h zirka 1·25 Volt, eine unangreifbare Elektrode bildet und bei zirka $\varepsilon_h = 1·25$ sechswertig in Lösung geht.

Das Verhalten des Chroms bestätigt den von dem einen von uns a. a. O., p. 401) ausgesprochenen Grundsatz »Jeder elektromotorischen Betätigung eines Metalls entspricht ein ganz bestimmter Zustand der an der Reaktion beteiligten Oberflächenschicht des Metalls.« A. a. O., p. 404, hat dieser über das Verhalten des Chroms geschrieben:

»Endlich kann der Fall eintreten, und das scheint beim Chrom der Fall zu sein, daß zwar einer der beiden Zustände der stabile ist, daß aber der andere Zustand, wenn einmal hergestellt, kürzere oder längere Zeit beständig ist. Durch die Annahme, daß anodische Beladung durch Elektronenverdünnung passivierend wirkt und daß die beiden Zustände des Metalles, einmal hergestellt, eine relative große Beständigkeit zeigen, lassen sich die am Chrom beobachteten Tatsachen restlos erklären.

Wir glauben feststellen zu können, daß das im vorstehenden geschilderte Verhalten des Chroms, durch diese Annahme seine vollständige Erklärung findet, das Verhalten ist in völliger Analogie mit dem des Eisens, wo auch durch primäre Bedeckung des aktiven Metalls mit einer Deckschicht die Vorbedingung für die bei sehr hohen Stromdichten eintretenden Passivierung beschaffen wird und die Deckschicht nach vollendeter Passivierung wieder verschwindet.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine zur Untersuchung von Passivitätserscheinungen geeignete Versuchsanordnung beschrieben.

2. An Anoden von Goldschmidtchrom wurde folgendes beobachtet:

a) Die Cr-Anode wird schon bei $\varepsilon_h = \pm 0$ passiv.

- b) Es gibt für jede Cr-Anode eine kritische Stromstärke i_k , oberhalb welcher Passivierung der Cr-Anode eintritt.
- c) i_k ist stark abhängig von der Temperatur, und zwar ist $\log i_k$ zwischen 0 und 35° der Temperatur proportional.
- d) Wird i_k überschritten, so findet ein Absinken von i statt.
- e) Auf die Dauer dieses i -Rückganges hat zwischen 15° und 45° die Temperatur keinen Einfluß.
- f) Während des i -Abfalles ist $\log i$ sehr angenähert umgekehrt proportional der Zeit seit Beginn des Anfalles.
- g) Der i -Rückgang erfolgt unter gewissen Umständen in mehreren Stufen.
- h) Während des i -Abfalles ist die Elektrode noch aktiv.
- i) Die bei i_k passiv gewordene Elektrode zeigt als unangreifbare Elektrode das Potential $\varepsilon_h = \pm 0$.
- k) Oszillographenaufnahmen bestätigen und erweitern diese Beobachtungen und ermöglichen die Aufstellung einer Stromstärke-Spannungskurve.

3. Auf Grund dieser Beobachtungen wird eine Darstellung der zur Passivierung führenden Vorgänge gegeben. Ein Vergleich mit dem Verhalten des Eisens zeigt eine starke Analogie und bestätigt in jeder Hinsicht die W. J. Müller'sche Theorie der Passivitätserscheinungen.

Wien, Institut für Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule und

Leverkusen, anorganisches Laboratorium der J. G. Farbenindustrie A. G.

Literatur: bis 1922 bei Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Auflage, Leipzig 1923, p. 425.

C. G. Schmidt und Mitarbeiter, Z. f. physik. Ch. 106 (1923), p. 105.

E. Liebreich und W. Wiederholt, Z. f. Elektrochemie 30 (1924), p. 263.

G. Grube und R. Heidinger, Z. f. Elektrochemie 32 (1926), p. 70.

Es wird eine zur Untersuchung von Passivierungserscheinungen geeignete Versuchsanordnung beschrieben.

2. An Anoden von Goldschmelze wurde folgendes beobachtet:

a) Die Cr-Anode wird schon bei $e = \pm 0$ passiv.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine zur Untersuchung von Passivierungserscheinungen geeignete Versuchsanordnung beschrieben.
2. An Anoden von Goldschmelze wurde folgendes beobachtet:
 - a) Die Cr-Anode wird schon bei $e = \pm 0$ passiv.

Zur Oxydation des β -Naphthols

Von

Otto Dischendorfer und Werner Danziger

(Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Wie E. Ehrlich und R. Benedikt¹ gezeigt haben, gelingt es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, das β -Naphthol in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat so zu oxydieren, daß eine Säure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen entsteht, die als *o*-Zimtcarbonsäure erkannt worden ist. Die Reaktion verläuft aber keineswegs glatt. Die Ausbeuten an *o*-Zimtcarbonsäure sind gering, sie betragen nur 6·5 Gewichtsprocente des angewandten Naphthols. Daneben entstehen beträchtliche Mengen harzartiger Körper und eines roten bis violetten Farbstoffes, außerdem ungefähr zwei Gewichtsprocente einer neuen gut krystallisierbaren Säure,² die von E. Ehrlich³ einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde.

Zur Gewinnung der letzteren säuert er die ursprüngliche Kaliumpermanganatlösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, filtriert von sich abscheidenden roten Flocken rasch ab und übersättigt nun stark mit verdünnter Schwefelsäure. Nach längerem Stehen werden die inzwischen abgeschiedenen hellbraunen Harzkrusten abfiltriert und getrocknet. Durch mehrfaches Ausziehen mit Äther-Alkohol, Einengen und darauffolgendes mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol läßt sich aus ihnen die neue Säure frei von *o*-Zimtcarbonsäure gewinnen. Zur Analyse reinigt Ehrlich die Säure noch über ihr Bariumsalz. Er erhält so Täfelchen vom Schmelzpunkt 281° und der Formel $C_{20}H_{12}O_4$. Außer dem eben erwähnten Bariumsalze $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba + 7H_2O$ erhielt Ehrlich auch ein amorphes Silbersalz $C_{20}H_{11}O_4Ag$ und einen Monoäthyläther $C_{20}H_{11}O_4C_2H_5$. Die Säure erwies sich also bei der Salz- und Esterbildung als einbasisch; dagegen zeigte sich bei der Ermittlung der Köttsdorferzahl,⁴ daß ein Molekül Säure zwei Moleküle Kaliumhydroxyd absättigen kann.

Die Säure ließ sich mittels Natriumamalgam zu einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrosäure $C_{20}H_{14}O_4$ ⁵ vom Schmelzpunkt

¹ Monatshefte für Chemie 9 (1888), 527.

² Sie wird im folgenden der Kürze halber als »die Säure« bezeichnet.

³ Monatshefte für Chemie, 10 (1889), 115.

⁴ Zeitschr. für analyt. Chemie, 18, 199.

⁵ Im folgenden kurz als Hydrosäure bezeichnet.

223 bis 224° reduzieren, deren Schmelze bei ungefähr 265° lebhaftes Kohlendioxydentwicklung zeigte. Bei der Neutralisation durch Kaliumhydroxyd mit Phenolphthalein als Indikator trat Rotfärbung ein, als fast genau ein Molekül verbraucht worden war. Die Rotfärbung der Flüssigkeit verschwand jedoch allmählich, selbst nach neuerlichem Zusatz von Kaliumhydroxyd. Es wurde also noch Alkali verbraucht. Da auch ein Bariumsalz nach seinem Prozentgehalt an Barium¹ die Formel $C_{20}H_{12}O_4Ba + 2H_2O$ zu haben schien, bezeichnete Ehrlich die Hydrosäure als zweibasisch.

Irgendeine Vorstellung über die Struktur der Säure oder ihrer Derivate hat Ehrlich nicht entwickelt.

Wir haben uns das Ziel gesetzt, diese Lücke in der Kenntnis vom Abbau des β -Naphthols auszufüllen.

Eine Nacharbeit von unserer Seite brachte im allgemeinen die Bestätigung der Ergebnisse Ehrlich's. Wir erhielten so die Säure $C_{20}H_{12}O_4$, ebenso das Barium- und das Silbersalz, den Äthyl- und neuerdings auch den Methylester der Säure. Sie alle beweisen, daß die Säure einbasisch ist. Bei der Titration mit alkoholischem Kali und mit Phenolphthalein als Indikator wird ein Äquivalent Alkali sofort neutralisiert; damit ist aber der Alkaliverbrauch nicht zu Ende, es wird vielmehr allmählich ein weiteres Äquivalent verbraucht. Die Säure ist also einbasisch, verhält sich aber gegen Alkalien zweibasisch. Neben einer freien Carboxylgruppe muß noch ein Laktonring existieren, der sich aufspalten läßt. Beim Ansäuern scheidet sich wieder die ursprüngliche einbasische Säure ab. Der Laktonring schließt sich also leicht wieder. Die Säure läßt sich weder oximieren noch acetylieren oder benzoylieren, es sind keine freien Carbonyl- oder Hydroxylgruppen vorhanden. Die Säure ist ungesättigt. Durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff geht sie in die schon von Ehrlich erhaltene Hydrosäure $C_{20}H_{14}O_4$ über. Wie wir erstmals feststellen konnten, nimmt sie zwei Atome Brom auf. Die entstehende Dibromadditionsverbindung spaltet allerdings schon bei der Reinigung mit siedendem Alkohol ein Molekül Bromwasserstoff ab und bildet eine Monobromsäure $C_{20}H_{11}BrO_4$, die durch einen Äthylester als einbasisch charakterisiert werden konnte.

Die erwähnte Hydrosäure verhält sich gegen Brom außerordentlich träge; sie enthält also offenbar keine ungesättigte Äthylenbindung mehr. Sie gibt in alkalischer Lösung mit Äthyljodid einen Monoäthylester. Das von Ehrlich analysierte Bariumsalz konnten wir nicht in einwandfreier Weise herstellen, es enthielt stets schwankende Mengen Barium; dieselbe Beobachtung hatte schon Ehrlich an anderen Metallsalzen der Säure gemacht, die er deshalb als für die Analyse ungeeignet bezeichnete. Bei der

¹ Eine Krystallwasserbestimmung Ehrlich's gab freilich recht abweichende Werte.

Titration verhält sich die Hydrosäure wie die ursprüngliche Säure, auch sie neutralisiert 1 Mol Alkali sofort, ein zweites erst allmählich. Sie enthält daher ebenfalls eine freie und eine laktonartig gebundene Carboxylgruppe, welche letztere im Verhalten gegen Alkali zur Geltung kommt. Aus der alkalischen Lösung läßt sich insbesondere nach dem längeren Stehen oder nach dem Kochen nicht ohne weiteres die ursprüngliche Säure wieder gewinnen. Der geöffnete Laktonring schließt sich hier schwerer als bei der nicht hydrierten Säure. Die Hydrosäure läßt sich weder oximieren noch acylieren.

Von großem Wert war die Entdeckung, daß sich die Säure durch Destillation im Kohlendioxydstrom bei gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von 1 Molekül Kohlendioxyd zu einer Verbindung $C_{19}H_{12}O_2$ abbauen läßt, die nur eine laktonartig gebundene Carboxylgruppe besitzt. Dieses Destillationsprodukt nimmt sehr leicht zwei Atome Brom auf, eines davon wird beim Umkrystallisieren sehr rasch wieder als Bromwasserstoff abgegeben, so daß ein Monobromsubstitutionsprodukt der Formel $C_{19}H_{11}BrO_2$ entsteht, das wie die übrigen Körper schön krystallisiert.

Auch die Hydrosäure wurde der Destillation unterworfen, sie lieferte einen Körper der empirischen Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_4$ mit dem Schmelzpunkt 264° . Da dieser im Vergleich zum Schmelzpunkt des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Destillationsproduktes der Säure enorm hoch war, vermuteten wir, daß es sich ähnlich dem von Simonis und Peters¹ durch Reduktion von 4-Methylcumarin dargestellten Dimethyl-tetrahydrodicumarinyl hier um ein Doppelmolekül handle. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast zeigte aber, daß dies nicht der Fall ist.

Nun galt es, die Frage nach der Struktur der Säure zu lösen. Da einige orientierende Oxydationsversuche bei den etwas spärlichen Mengen an Ausgangsmaterial zu keinem klaren Ergebnis führten, wandten wir uns synthetischen Versuchen zu, für die die bisherigen Untersuchungen bereits Richtlinien gaben.

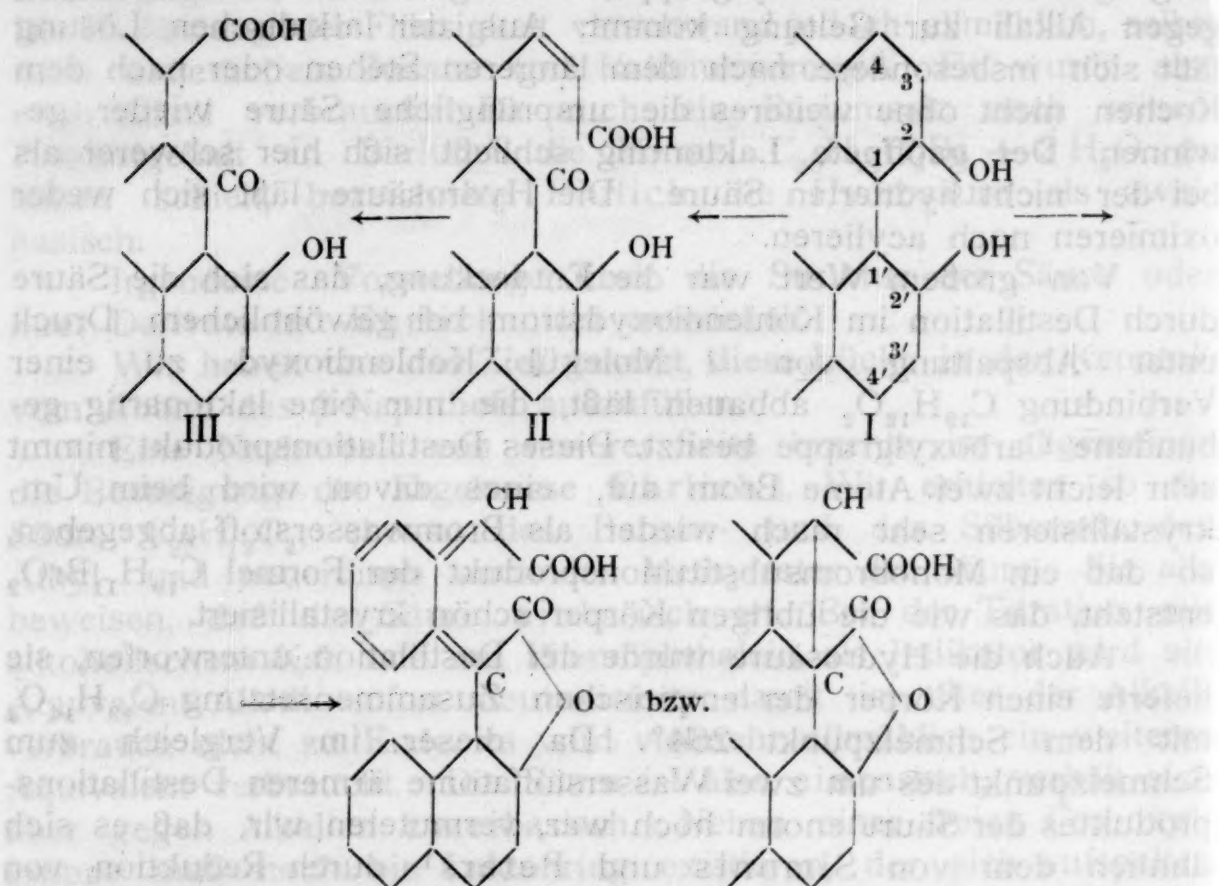
Die Säure kommt offenkundig durch Zusammentritt von zwei Naphthalinkomplexen zustande, und zwar unter Kohlenstoffbindung; denn die Säure enthält nur 4 Sauerstoffatome, die einer Carboxyl- und einer Laktongruppe angehören.

Die erste Stufe des mehrphasigen Vorganges könnte in der Bildung von β -Dinaphthol bestehen. Die weitere Oxydation könnte dann an den Stellen 1 und 2 des einen Naphthalinringes angreifen. Sehr wahrscheinlich war dieser Weg allerdings nicht, denn abgesehen davon, daß β -Dinaphthol (I) unter den hier erhaltenen Oxydationsprodukten des β -Naphthols bisher nicht gefunden wurde, war bei weiterer Oxydation 2-(2-Oxy-naphthoyl-(1))-zimtsäure (II) und 2-(2-Oxy-naphthoyl-(1))-benzoësäure (III)² zu erwarten. Eine

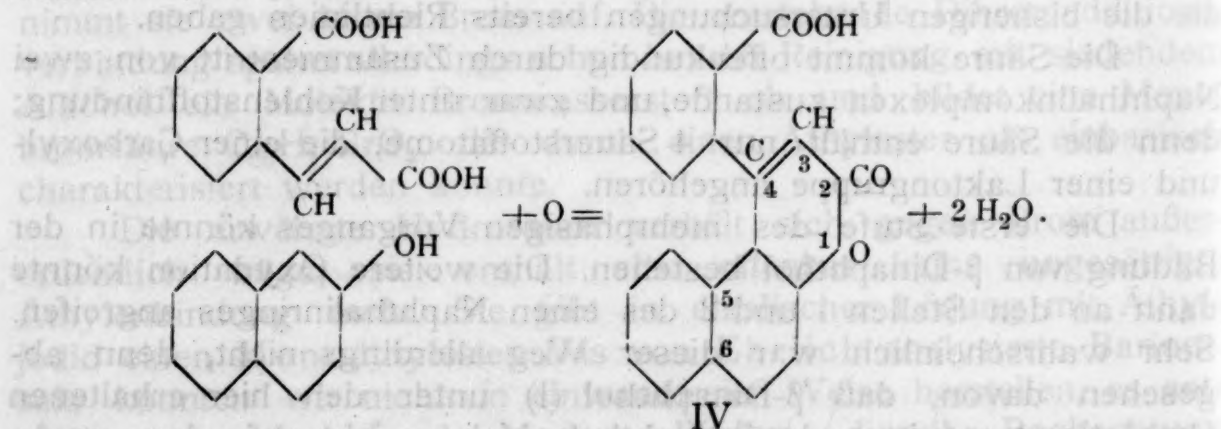
¹ Ber. 41 (1908), 833.

² Walder, Ber. 16, 299.

eventuelle Oxydation des β -Dinaphthols an den Stellen 2 und 3 würde etwa zu den folgenden freilich recht gezwungenen Formeln führen, die die beobachteten Umsetzungen der Säure nur zum Teil erklären:



Nahm man dagegen den Zusammentritt eines oxydierten Naphthalinkomplexes mit einem Molekül β -Naphthol an, gelangte man zu einer hypothetischen Formel, die alle an der Säure beobachteten Atomgruppen enthält. Die Säure konnte etwa die Struktur eines 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzcumarins (IV)¹ besitzen.

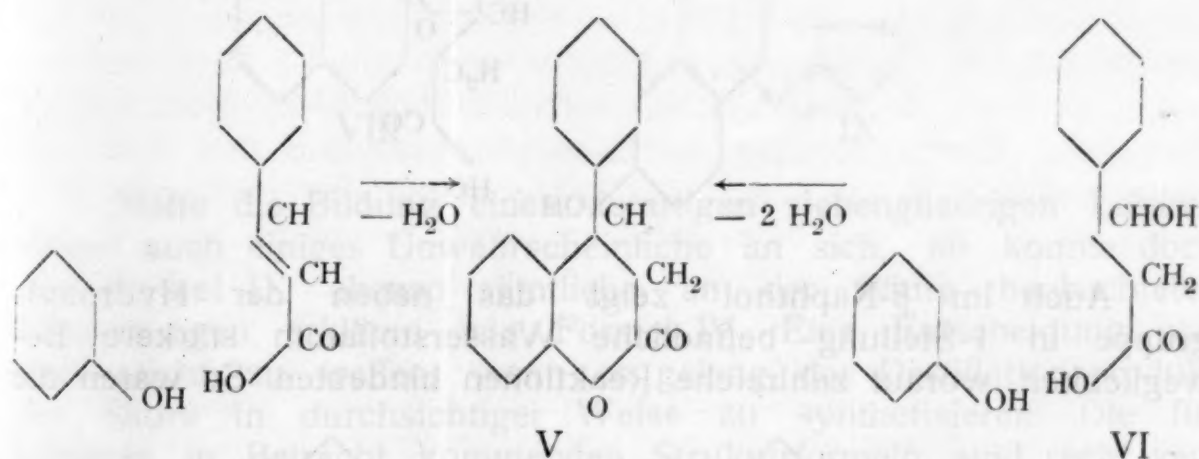


¹ Bezifferung nach Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, Nomenklatur nach Scholl, Ber. 44 (1911), 1662. Der alte Name β -Naphthcumarin ist unzweckmäßig und zudem nicht eindeutig. Vgl. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie, 2. Bd., III. Teil, p. 1105. Andere Strukturmöglichkeiten werden weiter unten erörtert.

Wir versuchten zunächst, durch gemeinsame Oxydation molarer Mengen von β -Naphthol und *o*-Zimtcarbonsäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu diesem Körper zu gelangen. Dieser Versuch lag um so näher, als ja gerade *o*-Zimtcarbonsäure bei der hier untersuchten Oxydation des β -Naphthols in beträchtlichen Mengen entsteht.

Die Synthese war nur dann als gelungen zu betrachten, wenn entsprechende Ausbeuten an Säure entstanden, denn auch das β -Naphthol allein mußte ja geringe Mengen an Säure liefern. Von dieser Überlegung aus mußte der Verlauf des Versuches als negativ bezeichnet werden.

Liebermann und Hartmann¹ haben durch Anlagerung von Zimtsäure an Phenol und Ringschluß das Dihydroderivat des 4-Phenylcumarins (V) dargestellt; Simonis und Fildermann² erreichten dasselbe durch Anlagerung von Phenylhydracrylsäure (VI) an Phenol. Durch Dehydrierung gelang es, daraus das 4-Phenylcumarin darzustellen.



Ähnlich beabsichtigten wir die Kondensation von β -Naphthol mit *o*-Zimtcarbonsäure oder mit der um 1 Molekül Wasser reicheren β -(2-Carboxyphenyl)-hydracrylsäure (β -Oxy- β -(2-carboxyphenyl)-propionsäure), beziehungsweise mit dem Lakton³ der letzteren zu einem 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzcumarinbihydriir durchzuführen; letzteres mußte dann identisch sein mit der Hydrosäure. (Formeln auf der nächsten Seite.)

Es gelang uns jedoch nicht, aus dem Reaktionsgemisch das erwartete Produkt zu isolieren.

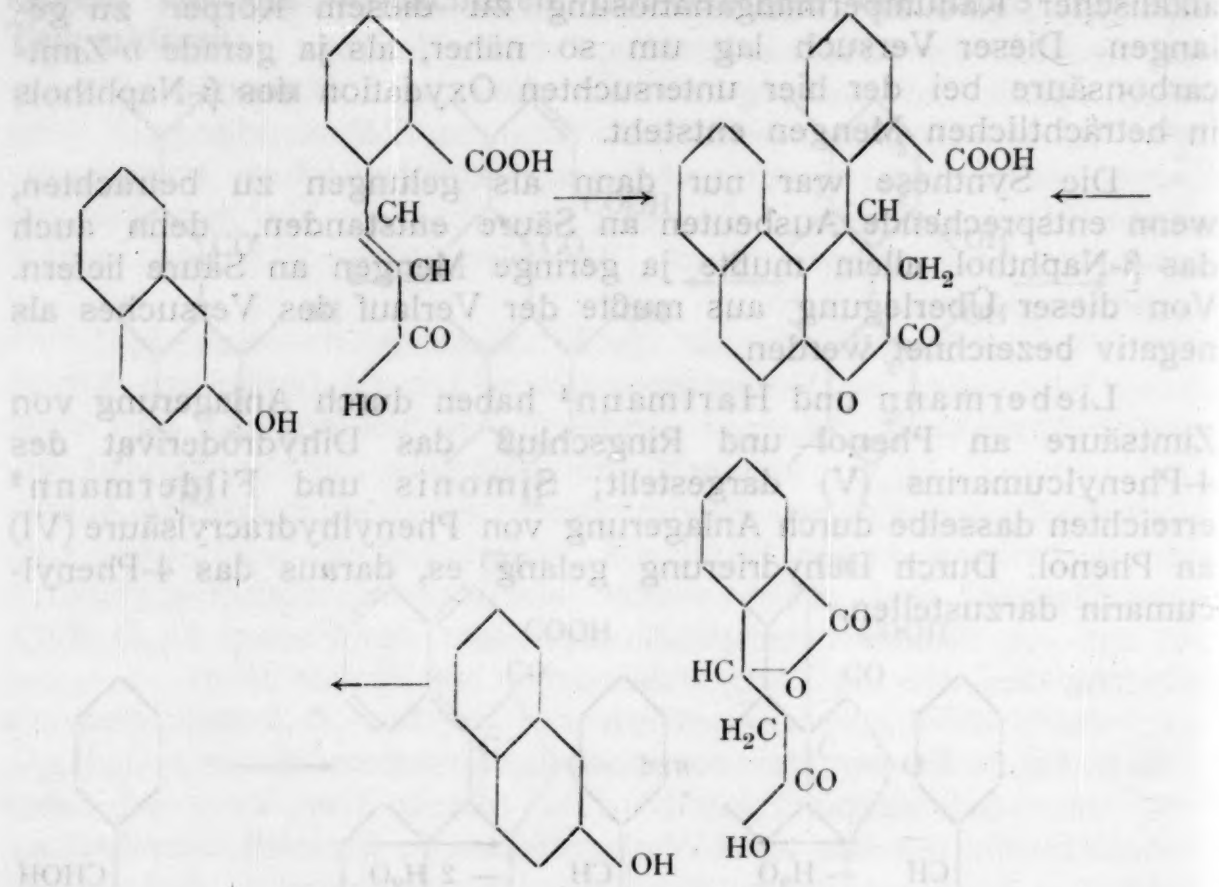
Phenol kann nicht mit Benzoylessigester zu 4-Phenylcumarin kondensiert werden. Erst wenn das in Betracht kommende Wasserstoffatom labilisiert wird wie etwa im Resorzin durch die

¹ Ber. 24 (1891), 2582; 25 (1892), 957.

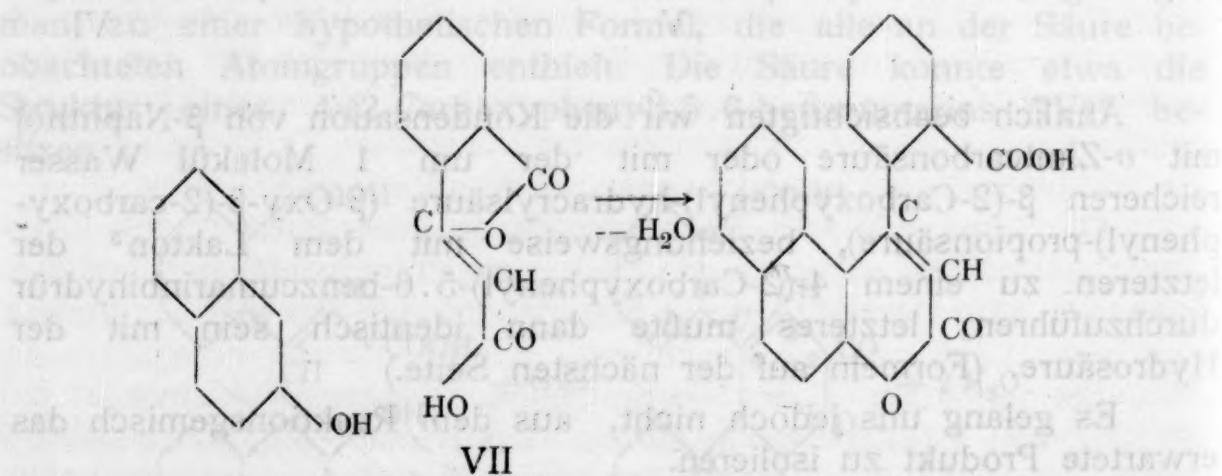
² H. Simonis, Die Cumarine, Stuttgart 1916, p. 132.

³ Das Lakton entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *o*-Zimtcarbonsäure, vgl. Leupold, Ber. 34, 2833.

zweite *p*-ständige Hydroxylgruppe, läßt sich die Reaktion realisieren.¹



Auch im β -Naphthol zeigt das neben der Hydroxylgruppe in 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom stärkere Beweglichkeit, worauf zahlreiche Reaktionen hindeuten. So waren die

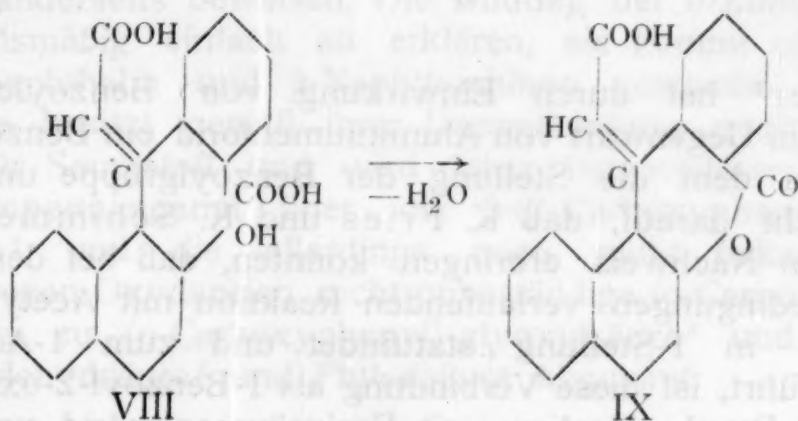


Aussichten für eine Synthese des 4-(2-Carboxyphenyl)-5,6-benzocumarins aus β -Naphthol und Benzoylessigester günstig. In der Erwägung, daß letzterer bei der Kondensation durch die konzentrierte Schwefelsäure ohnedies verseift und zu Phthalylessigsäure umgelagert worden wäre, verwendeten wir von vornherein unveresterte Phthalylessigsäure (VII) und kamen damit überraschend

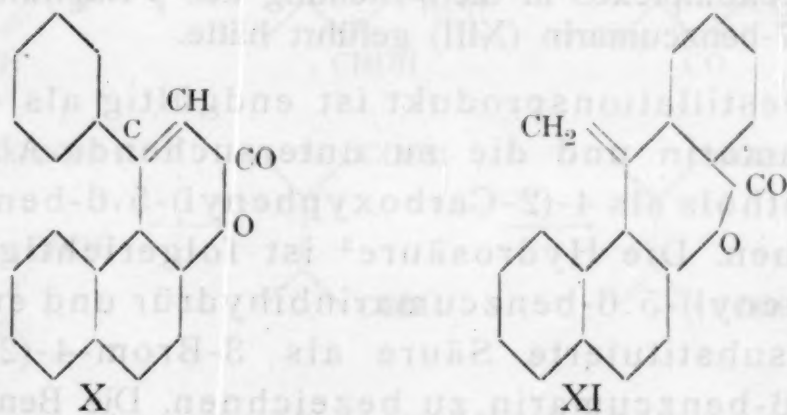
¹ H. Simonis, l. c.

glatt zum Ziel. Die entstehende Säure glich vollkommen der beim Abbau des β -Naphthols erhaltenen, sie gab dieselbe Bromsäure, dieselben Ester, dieselbe Hydrosäure und endlich dasselbe Destillationsprodukt.

Durch das Gelingen der Synthese war die angegebene Strukturformel der Säure sehr wahrscheinlich gemacht, aber nicht streng bewiesen. So konnte bei gleich erfolgreicher Kohlenstoffbindung zwischen der Phthalylessigsäure und dem β -Naphthol der Laktonring auch in der Weise zustande kommen, daß die kernständige Carboxylgruppe der ersteren mit der Hydroxylgruppe des β -Naphthols reagierte:



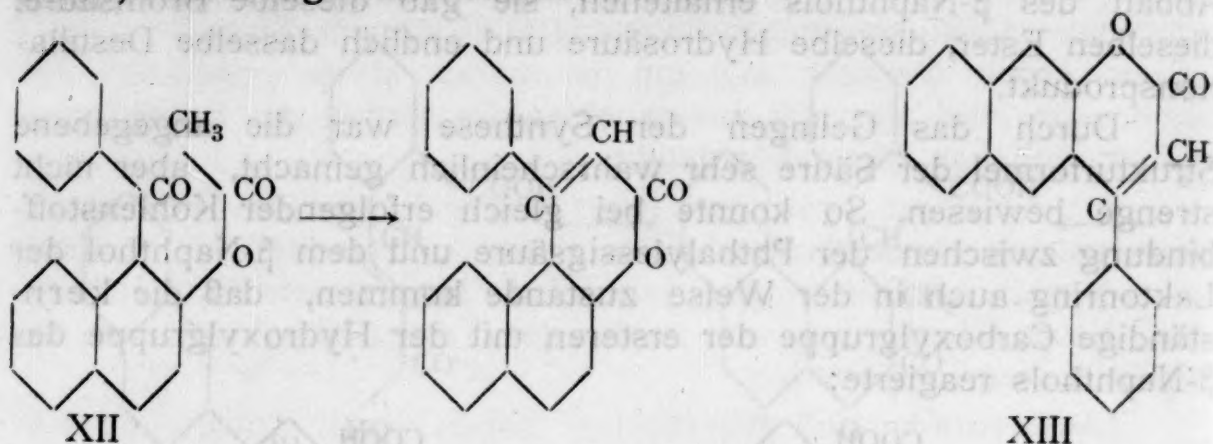
Hatte die Bildung eines derartigen siebengliedrigen Laktonringes auch einiges Unwahrscheinliche an sich, so konnte doch die Formel IX ebenso sämtliche an der Säure beobachteten Umsetzungen erklären wie Formel IV. Eine Entscheidung war aber leicht zu treffen, wenn es gelang, das Destillationsprodukt der Säure in durchsichtiger Weise zu synthetisieren. Die für letzteres in Betracht kommenden Strukturformeln sind recht verschieden; X wäre ein 4-Phenyl-5.6-benzcumarin, XI das Lakton des α -(2-Oxynaphthyl(1)) α -(2-carboxyphenyl)-äthylens.



W. H. Perkin hat durch Acetylierung von Salizylaldehyd und nachfolgenden Ringschluß durch Destillation Cumarin dargestellt.¹ Analog sollte sich eine Verbindung der Formel X erhalten lassen, wenn 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin mit Essigsäureanhydrid

¹ Ann. 147 (1868), 230; 148 (1868), 206; Soc. (2), 6 (1868), 54.

und Natriumacetat verestert und das entstehende Acetat (XII) erhitzt, beziehungsweise destilliert wurde:



Perrier¹ hat durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Naphthol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Benzoylnaphthol erhalten, bei dem die Stellung der Benzoylgruppe unsicher war. Mit Rücksicht darauf, daß K. Fries und K. Schimmelschmidt² den exakten Nachweis erbringen konnten, daß bei der unter den gleichen Bedingungen verlaufenden Reaktion mit Acetylchlorid die Substitution in 1-Stellung stattfindet und zum 1-Acetyl-2-oxynaphthalin führt, ist diese Verbindung als 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin anzusehen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat stellten wir das Acetat des letzteren mit dem Schmelzpunkt 90 bis 91.5° dar, das beim Erhitzen seiner Schmelze auf 130 bis 160° viel Gas entwickelte und unter Ringschluß in 4-Phenyl-5.6-benzcumarin überging. Zu seiner Reindarstellung destilliert man es am einfachsten bei einer Temperatur von über 300° im Kohlendioxydstrom ab. Es krystallisiert schön und gleicht in jeder Hinsicht dem aus der Säure erhaltenen Destillationsprodukte. Durch diese Synthese erscheint die Formel XI für das Destillationsprodukt ausgeschaltet, gleichzeitig aber auch die Möglichkeit des Eingreifens des Zimtsäurekomplexes in die 3-Stellung des β -Naphthols, was zu 4-Phenyl-6. 7-benzcumarin (XIII) geführt hätte.

Das Destillationsprodukt ist endgültig als 4-Phenyl-5.6-benzcumarin und die zu untersuchende Abbausäure des β -Naphthols als 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzcumarin anzusprechen. Die Hydrosäure³ ist folgerichtig als 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzcumarinbihydrür und endlich die monobromsubstituierte Säure als 3-Brom-4-(2-carboxyphenyl)-5.6-benzcumarin zu bezeichnen. Die Benennung der übrigen Körper ergibt sich hieraus leicht.

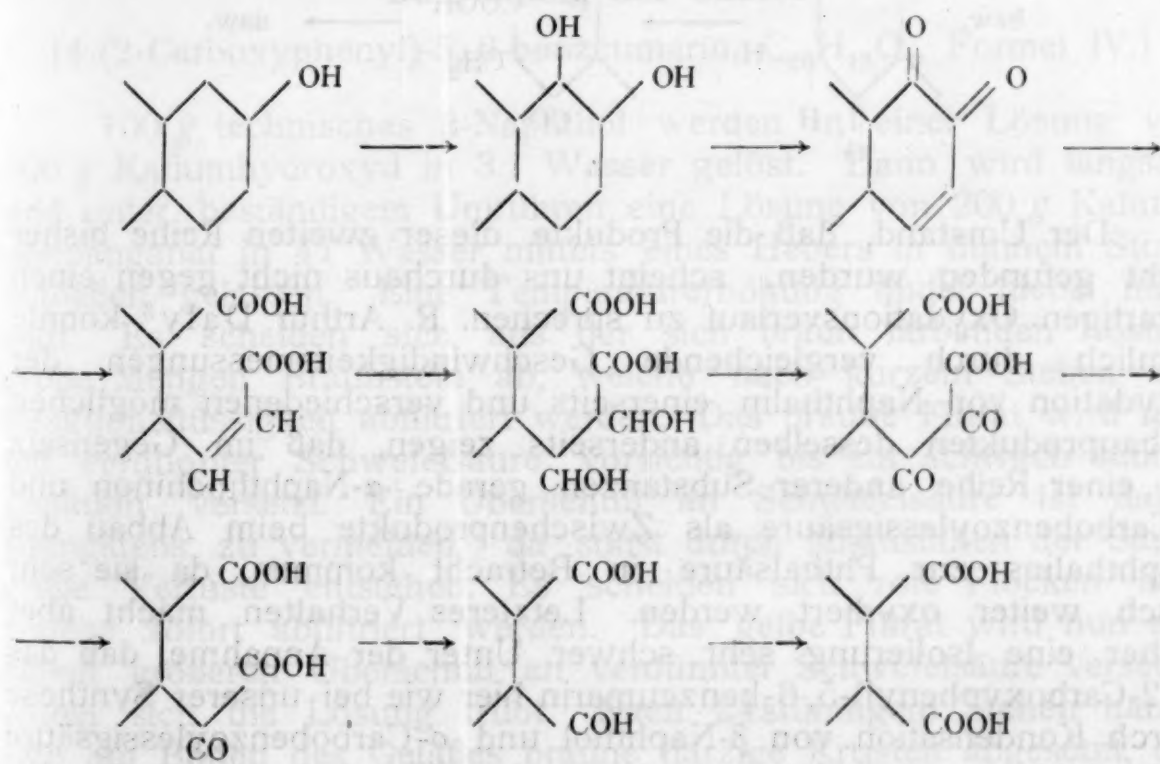
¹ Compt. rend. 116, 1141, 1299.

² Ber. 58 (1925), 2835.

³ Die von E. Ehrlich als möglich hingestellte Identität der Hydrosäure mit der von Henriques (Ber. 21, 1614) durch Oxydation von α -Naphthol erhaltenen Säure $C_{20}H_{14}O_8$ vom Schmelzpunkt 264° erscheint ausgeschlossen.

Es ist nicht ohne Interesse, die Entstehung der Säure im Hinblick auf den Gesamtverlauf der Oxydation des β -Naphthols zu betrachten. Dieser ist allerdings noch recht ungeklärt, da die Isolierung der einzelnen nebeneinander entstehenden Substanzen Schwierigkeiten macht und daher unter verschiedenen Bedingungen immer nur der eine oder der andere Abbaukörper gefaßt wurde.

β -Naphthol wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung an der 1.2-Stelle angegriffen. Dabei entstehen verschiedene saure und wahrscheinlich auch nichtsaure Körper, wie die bei der Oxydation aufgefundenen Säuren einerseits, die oft in reichlicher Menge auftretenden noch nicht näher untersuchten Harze und Farbstoffe andererseits beweisen. Die Bildung der *o*-Zimtcarbonsäure ist verhältnismäßig einfach zu erklären, sie kommt offenbar über 1.2-Dioxynaphthalin und β -Naphthochinon zustande. Die *o*-Zimtcarbonsäure besitzt gemäß ihrer Doppelbindung noch Aufnahme-fähigkeit für Sauerstoff und wird daher bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat über die β -(2-Carboxyphenyl)-glyzerincarbonsäure¹ und die allerdings noch nicht bekannte,² aber sicherlich gegen Oxydantien recht unbeständige (*o*-Carboxybenzoyl)-glyoxylsäure zu (*o*-Carboxyphenyl)-glyoxylsäure³ und schließlich zu Phthalaldehydsäure⁴ und Phthalsäure abgebaut.



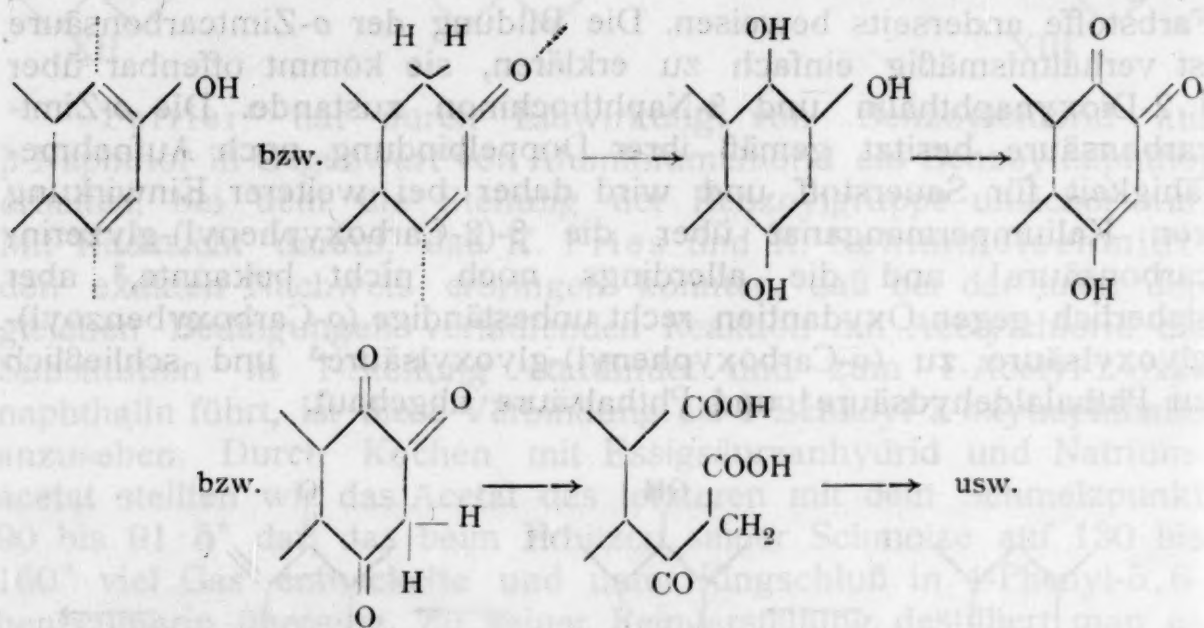
¹ Sie wurde durch Oxydation von β -Naphthochinon mit Chlorkalklösung erhalten. Ber. 27 (1894), 198.

² Maitland C. Boswell, Journ. of Physical Chem. 11 (1907), 119.

³ Sie entsteht bei energischer Oxydation des β -Naphthols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Ber. 28, R. 490; 31, 369 C. 1907, II, 67; Ann. 240, 142.

⁴ E. Ehrlich, Monatshefte für Chemie, 10, 574.

Neben der Oxydation des β -Naphthols in 1.2-Stellung scheint eine solche in 1.4-Stellung vor sich zu gehen, was durch die auch sonst bewährte Willstätter-Waser'sche Formel des Naphthalins und β -Naphthols sehr gut begründet wird. Es kann dabei im besonderen für die Erklärung der Oxydation in 4-Stellung auch die Verteilung der Partialvalenzen in der Ketoform des β -Naphthols herangezogen werden. Man gelangt so über das 1,2,4-Trioxynaphthalin und das 4-Oxy-naphthochinon-(1,2)¹ zur *o*-Carbobenzoylessigsäure.² Die weitere Oxydation der letzteren führt dann zu denselben Produkten wie der zuerst beschriebene Oxydationsverlauf.



Der Umstand, daß die Produkte dieser zweiten Reihe bisher nicht gefunden wurden, scheint uns durchaus nicht gegen einen derartigen Oxydationsverlauf zu sprechen. R. Arthur Daly³ konnte nämlich¹ durch vergleichende Geschwindigkeitsmessungen der Oxydation von Naphthalin einerseits und verschiedenen möglichen Abbauprodukten desselben andererseits zeigen, daß im Gegensatz zu einer Reihe anderer Substanzen gerade α -Naphthochinon und *o*-Carbobenzoylessigsäure als Zwischenprodukte beim Abbau des Naphthalins zur Phthalsäure in Betracht kommen, da sie sehr rasch weiter oxydiert werden. Letzteres Verhalten macht aber sicher eine Isolierung sehr schwer. Unter der Annahme, daß das 4-(2-Carboxyphenyl)-5,6-benzcumarin hier wie bei unserer Synthese durch Kondensation von β -Naphthol und *o*-Carbobenzoylessigsäure sich bildet, wäre letztere damit im Oxydationsgemisch des

¹ Graebe und Ludwig, Ann. 154, 324.

² Sie könnte theoretisch auch durch Wasserabspaltung von der β -(2-Carboxyphenyl)-glyzerincarbonsäure abgeleitet werden. Soweit bekannt, führt die Wasserabspaltung von letzterer aber in anderer Weise zu *o*-Carboxyphenylbrenztraubensäure, Ber. 27, 198 (1894).

³ Journ. of Physical Chem. 11, 93 (1907); C. 1907, II, 67.

β -Naphthols nachgewiesen. Sie würde ihren Nachweis dem Umstand verdanken, daß sie in ihrer Naphtholverbindung infolge der Laktonringbildung gegen Oxydantien widerstandsfähiger und durch die Vergrößerung ihres Moleküls schwerer löslich wird. Es müßte allerdings erst durch entsprechende Versuche ermittelt werden, ob die untersuchte Säure nicht auch auf einem anderen Weg zustande kommen kann, etwa durch Kondensation von je einem Molekül β -Naphthol mit einem Molekül β -Naphthochinon, Oxynaphthochinon oder 1, 2, 4-Trioxynaphthalin und darauffolgende Oxydation. Die Entstehung der Säure durch eine gemeinsame Oxydation von je einem Molekül β -Naphthol und *o*-Zimtcarbonsäure erscheint uns dagegen unwahrscheinlich. In Zukunft wird man jedenfalls bei der alkalischen Oxydation des Naphthalins und seiner Derivate nicht nur Abbauprozesse, sondern auch Kondensationsvorgänge in weiterem Maß als bisher zu berücksichtigen haben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

I. Untersuchung der Säure.

Darstellung der Säure.¹

[4-(2-Carboxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, $C_{20}H_{12}O_2$, Formel IV.]

100 g technisches β -Naphthol werden in einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 3 l Wasser gelöst. Dann wird langsam und unter beständigem Umrühren eine Lösung von 200 g Kaliumpermanganat in 4 l Wasser mittels eines Hebers in dünnem Strahl zufließen gelassen. Eine Temperaturerhöhung findet hierbei nicht statt. Es scheiden sich aus der sich braun färbenden Lösung große Mengen Braunstein ab, welche nach kurzem Stehen der Reaktionsflüssigkeit abfiltriert werden. Das braune Filtrat wird nun mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Ein Überschuß an Schwefelsäure ist dabei strengstens zu vermeiden, da sonst durch Mitausfallen der Säure große Verluste entstehen. Es scheiden sich rote Flocken aus, welche sofort abfiltriert werden. Das gelbe Filtrat wird nun mit einem größeren Überschuß an verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Lösung trübt. Nach 24stündigem Stehen haben sich am Boden des Gefäßes braune harzige Krusten abgesetzt, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Sie werden nunmehr in ätherhaltigem Alkohol gelöst und von kleinen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen von

¹ Das von uns angewandte Verfahren zur Darstellung und Reinigung der Säure schließt sich im wesentlichen an das von E. Ehrlich (l. c.) an.

ungefähr 100 cm^3 eingeengt. Aus der rotbraunen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine hellbraune Krystallmasse ab, welche durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Äther und Alkohol von der Mutterlauge getrennt wird. Zur Entfernung von beigemengter *o*-Zimtcarbonsäure wird das Produkt mit verdünntem Alkohol ausgekocht.

Nach dem Lösen in siedendem Alkohol und Versetzen mit dem doppelten Volumen heißen Wassers fallen sofort reichliche Mengen kleiner flimmernder Blättchen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, getrocknet und nochmals umkrystallisiert. Im ganzen wurden so 3 kg β -Naphthol verarbeitet, wobei die Ausbeute an reiner Säure im günstigsten Fall 2.5 g auf 100 g β -Naphthol beträgt. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens unter Verwendung von Tierkohle läßt sich die Substanz nicht rein weiß erhalten, sondern ist stets schwach gelblich gefärbt. Sie fängt bei 268° an leicht zu sintern und schmilzt bei 281 bis 282° zu einer fast farblosen klaren Flüssigkeit, die weiter erhitzt bei ungefähr 320° Gasblasen entwickelt. Um sicher zu sein, daß die geringe Menge entstehender Säure nicht einer schon im technischen β -Naphthol vorhandenen Beimengung ihre Entstehung verdankt, wurden die Oxydationsversuche mit besonders gereinigtem medizinischem β -Naphthol wiederholt. Sie lieferten die völlig gleichen Ergebnisse wie die vorhin beschriebenen.

Die Säure ist fast unlöslich in Ligroin, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol; sie löst sich schwer in Aceton, etwas besser in siedendem Alkohol (zirka 1:250), leicht in siedendem Eisessig und in Essigsäureanhydrid, sehr leicht auch schon in der Kälte in Pyridin. Verdünnte Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak lösen leicht. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Säure kann bei einem Druck von 14 mm Hg aus einem in einem Rohr mit Luftbad befindlichen Porzellanschiffchen im Kohlendioxydstrom destilliert worden. Bei einer Luftbadtemperatur von ungefähr 300° scheiden sich im Rohre hellgelbe Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 281° und alle Eigenschaften des Ausgangsmaterials zeigen. Die Säure destilliert also unzersetzt.

Analyse einer viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten und bei 105° getrockneten Säure:¹

3.719 mg Substanz gaben 1.37 mg H_2O und 10.35 mg CO_2 .

3.635 mg " 1.39 mg H_2O 10.14 mg CO_2 .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$: H 3.80, C 75.95%;

gef.: H 4.13, 4.28; C 75.90, 76.08%.

¹ Die Ausführung der Analysen verdanken wir Herrn Dr. A. Soltys Assistenten am Medizinisch-Chemischen Institute der Universität in Graz.

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach Rast mußte wegen der Schwerlöslichkeit der Säure eine größere Menge Kampfer angewandt werden:

0.0095 g Substanz in 0.2502 g Kampfer gaben $\Delta = 4.5^\circ$.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_4$: $M = 316$;

gef.: $M = 338$.

Titration der Säure.

0.2095 g Säure, gelöst in 30 cm³ 96prozentigem Alkohol, verbrauchen 6.72 cm³ 1 n-alkoholischer Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator).

Ber.: Verbrauch an Kaliumhydroxyd für 1 g Säure bei Vorhandensein von einer Carboxylgruppe: 177.5 mg KOH;

gef.: 179.5 mg KOH.

Die durch einen kleinen Überschuß an alkoholischem Kali rotgefärbte Lösung entfärbt sich bei längerem Stehen allmählich, auch auf Zusatz von weiteren kleinen Mengen Alkali. Die Säure hat also eine freie Carboxylgruppe, während offenbar eine zweite alkalibindende latente Gruppe erst bei längerem Stehen in alkalischer Lösung in Freiheit gesetzt wird.

Bariumsalz der Säure.

1 g Säure wird in verdünntem Ammoniak gelöst. Nach dem Fortkochen des überschüssigen Ammoniaks wird heiß mit einer konzentrierten Lösung von Bariumazetat versetzt. Beim Erkalten fällt das Bariumsalz der Säure in weißen Krystallen aus. Es wird viermal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Zur Analyse wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

4.965 mg Substanz gaben 1.497 mg $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba$: Ba 17.86%;

gef.: Ba 17.74%.

Monoäthylester der Säure.

[4-(2-Carbäthoxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, $C_{20}H_{11}O_4C_2H_5$].

1 g Säure wurde mit der einfachen molekularen Menge Kaliumhydroxyd (1.8 cm³ einer zehnprozentigen Lösung) in 30 cm³ Alkohol gelöst und mit 5 g Jodäthyl 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das überschüssige Äthyljodid sowie der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und der Rückstand in 100 cm³ Wasser gegossen. Es trat eine milchige Trübung auf, welche sich beim Erwärmen oder Schütteln zu weißen Klumpen zusammenballte. Sie wurden nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser an der Luft getrocknet. Bei der folgenden Behandlung mit kaltem Chloroform bleiben nur kleine Mengen

unveresterter Säure ungelöst zurück. Die abfiltrierte Chloroformlösung wurde unter Zusatz von wenig Alkohol stehen gelassen. Beim Abdunsten hinterbleibt eine weiße Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Krystalle von vierseitig schiefe prismatischer Form mit rhombischer Basis und geringer Höhe. Sie schmelzen scharf und ohne Zersetzung bei 123 bis 124°.

Die Substanz löst sich leicht in kaltem Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leicht dagegen in heißem Alkohol. Natriumcarbonatlösung vermag den Ester nicht zu lösen, Natronlauge nur nach längerem Kochen; konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

4.630 mg Substanz gaben 1.92 mg H₂O und 13.05 mg CO₂.

4.410 mg " " " 1.84 mg H₂O " 12.42 mg CO₂.

Ber. für C₂₀H₁₁O₄CH₃: H 4.68, C 76.72%;

gef.: H 4.64, 4.66; C 76.87, 76.81%.

Beim vorherigen Kochen mit der zweifach molekularen Menge Kalilauge und nachherigem Verestern analog dem vorher angeführten Versuche wurde wieder nur der Monoäthylester erhalten.

Monomethylester der Säure.

[4-(2-Carbomethoxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, C₂₀H₁₁O₄CH₃].

1 g Säure wurde mit der einfach molekularen Menge Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 5 g Jodmethyl 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls und Einengen der Lösung wurde mit 100 cm³ Wasser gefällt und die entstehende milchige Trübung durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen verdünnter Salzsäure ausgeflockt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden schwach gelbliche Blättchen erhalten, die bei 152 bis 153° scharf und ohne Zersetzung schmolzen. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist dieselbe wie beim Äthylester.

Die bei 105° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

5.115 mg Substanz gaben 2.05 mg H₂O und 14.36 mg CO₂.

Ber. für C₂₀H₁₁O₄CH₃: H 4.27, C 76.34%;

gef.: H 4.48, C 76.57%.

Versuch zur Herstellung eines Oxims der Säure.

0.5 g Säure wurden in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 1.5 cm³ einer zehnprozentigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und 1.8 cm³ einer zehnprozentigen

Lösung von Natriumacetat in Wasser 3 Stunden gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser fiel wieder das unveränderte Ausgangsmaterial aus.

Versuche zur Acylierung der Säure.

- I. 0.2 g Säure wurden in 20 cm³ 15prozentiger Natronlauge mit 1.5 cm³ Benzoylchlorid eine Stunde geschüttelt. Es fand keine Einwirkung statt.
- II. 0.2 g Säure wurden in Pyridin mit 0.22 g *m*-Nitrobenzoylchlorid 11½ Stunden erhitzt. Beim Fällern mit Wasser erhielten wir die ursprüngliche Säure.
- III. Auch bei einstündigem Sieden der Säure in Essigsäureanhydrid erhielten wir das Ausgangsmaterial zurück.

Die Säure läßt sich also weder oximieren noch benzoylieren oder acetylieren.

Monobromsubstitutionsprodukt der Säure.

[3-Brom-4 (2-carboxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, C₂₀H₁₁BrO₄.]

0.5 g Säure wurden in einem Gemisch von 30 cm³ Äther und 45 cm³ Alkohol heiß gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 0.5 g Brom in Äther versetzt. Die Lösung wurde an der Luft bei Zimmertemperatur abdunsten gelassen. Es hinterblieben schöne gelbe Krystalle. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Benzol schmilzt das Produkt bei 250 bis 252° ohne vorherige Sinterung oder Zersetzung. Erhitzt man jedoch die Schmelze weiter, so entwickelt sie bei ungefähr 274° lebhaft Gasblasen. Beim Trocknen auf 100° werden die Krystalle trübe.

Die Bromierung der Säure kann auch in anderer Weise vorgenommen werden. Die Säure ist an sich in Chloroform, Äther und Benzol so gut wie unlöslich, löst sich aber in diesen Lösungsmitteln auf Zusatz von Brom langsam auf. So trat vollständige Lösung ein, als wir 0.5 g Säure in einer Lösung von 0.5 g Brom in 50 cm³ Chloroform über Nacht in einem verschlossenen Kolben stehen ließen. Beim Abdunsten des Chloroforms an der Luft hinterblieb eine rötliche glasige Masse, welche sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schiefe gelbe Prismen verwandeln ließ, die mit dem oben erhaltenen Produkt identisch waren.

Die Bromsäure löst sich kalt leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Pyridin, beim Erhitzen leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz verliert beim Erhitzen auf 105° 1 Molekül Alkohol:

4.991 mg Substanz gaben 0.512 mg Gewichtsabnahme.

3.322 mg » » 0.341 mg »

Ber. für C₂₀H₁₁BrO₄ + C₂H₅OH: C₂H₅OH 10.43%;

gef.: C₂H₅OH 10.26, 10.26%.

Analyse einer viermal aus Alkohol umkrystallisierten und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrockneten Substanz:

4·540 mg Substanz gaben 1·53 mg H₂O und 9·94 mg CO₂.

5·106 mg " " 1·81 mg H₂O " 11·18 mg CO₂.

4·512 mg " " 1·99 mg AgBr.

5·340 mg " " 2·32 mg AgBr.

Ber. für C₂₀H₁₁BrO₄ + C₂H₅OH: H 3·88, C 59·85, Br 18·12%;

gef.: H 3·77, 3·97; C 59·71, 59·77; Br 18·77, 18·49%.

Äthylester der Monobromsäure.

[3-Brom-4-(2-carbäthoxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, C₂₀H₁₀BrO₄C₂H₅.]

0·5 g Monoäthylester der Säure wurden in 20 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0·5 g Brom in Chloroform versetzt. Es wurde an der Luft bei Zimmertemperatur abdunsten gelassen. Die hinterbleibende rötlichgelbe Masse wurde viermal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne vierkantige schiefe Prismen von gelber Farbe, die bei 134° ohne Zersetzung schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, etwas weniger in Eisessig und Benzol; Alkohol löst nur in der Hitze gut. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man sofort eine gelbe Lösung.

Analyse der im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrockneten Substanz:

4·341 mg Substanz gaben 1·40 mg H₂O und 9·93 mg CO₂.

5·825 mg " " 2·03 mg H₂O " 13·35 mg CO₂.

5·532 mg " " 2·38 mg AgBr.

3·314 mg " " 1·43 mg AgBr.

Ber. für C₂₀H₁₀O₄BrC₂H₅: H 3·57, C 62·41, Br 18·89%;

gef.: H 3·61, 3·90; C 62·39, 62·51; Br 18·31, 18·36%.

Dihydroprodukt der Säure.

[4-(2-Carboxyphenyl)-3, 4-dihydro-5, 6-benzcumarin, C₂₀H₁₄O₄.]

5 g Säure wurden in 2 l Wasser suspendiert und mit 500 g zweiprozentigem Natriumamalgam 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es trat allmählich Lösung der Säure ein. Nach beendeter Reduktion wurde vom Quecksilber abgegossen, abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Hierauf wurde die trockene Substanz mit Chloroform übergossen, wobei kleine Anteile an nicht hydrierter Säure ungelöst bleiben und von der in Lösung gehenden Hydrosäure abfiltriert werden können.

Die Chloroformlösung wurde an der Luft unter Zusatz von wenig Alkohol verdunsten gelassen, und die zurückgebliebenen Krusten wurden aus Benzol umkrystallisiert. Die Hydrosäure bildet ein weißes krystallinisches Pulver, welches bei 221° ohne Zersetzung schmilzt. Erst bei 250 bis 260° beginnt lebhafte Gasentwicklung.

Die Substanz löst sich leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Pyridin, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, nur heiß in Benzol (ungefähr $1:250$) und in Ligroin. Verdünnte Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak lösen die Säure sehr leicht. Aus einer längere Zeit mit Natronlauge erwärmten Lösung fällt beim Ansäuern nicht mehr die unveränderte Säure aus, es scheint sich hier der Laktonring schwerer wieder zu schließen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte gelb.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.769 mg Substanz gaben 1.51 mg H_2O und 10.47 mg CO_2 .

4.156 mg " " 1.63 mg H_2O " 11.51 mg CO_2 .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$: H 4.43 , C 75.47% ;

gef.: H 4.48 , 4.39 ; C 75.76 , 75.53% .

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gab folgende Werte:

0.0108 g Substanz in 0.095 g Kampfer gaben $\Delta = 14^{\circ}$.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$: $M = 318$;

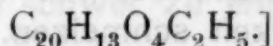
gef.: $M = 324.8$.

Die Hydrosäure addiert kein Brom. Erst bei langem Stehen ließen sich in dem entstandenen Produkt Spuren von Brom nachweisen.

Die Hydrosäure läßt sich ebensowenig wie die Säure oxidieren, benzoylieren oder acetylieren.

Monoäthylester der Dihydrosäure.

[4-(2-Carbäthoxyphenyl)-3, 4-dihydro-5, 6-benzcumarin,



0.5 g Dihydrosäure und die einfach molekulare Menge Kaliumhydroxyd (0.9 cm^3 einer zehnprozentigen Kalilauge) wurden in 20 cm^3 Alkohol gelöst und mit 5 g Äthyljodid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Äthyljodid sowie der Alkohol wurden bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, welcher in 100 cm^3 Wasser gegossen wurde. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich an den Wänden des Gefäßes eine rötlich gefärbte glasige Masse abgesetzt, welche an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Zur Trennung von unveresterter Säure wurde die Masse in einer Porzellanschale innig mit Ammoniak verrieben. Der ungelöst gebliebene Ester wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol

umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle haben die Gestalt vierseitiger dicker Prismen mit abgeschrägten Enden und schmelzen bei 147 bis 149°.

Die Substanz löst sich leicht in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Benzol, ebenso in heißem Alkohol. Sodalösung löst nicht, Natronlauge erst bei längerem Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz viermal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

5·002 mg Substanz gaben 2·38 mg H₂O und 13·97 mg CO₂.

5·080 mg » » 2·39 mg H₂O » 14·22 mg CO₂.

4·923 mg » » 2·31 mg H₂O » 13·71 mg CO₂.

Ber. für C₂₀H₁₃O₄C₂H₅: H 5·24, C 76·27%;

gef.: H 5·32, 5·26, 5·25; C 76·17, 76·34, 75·96%.

Destillationsprodukt der Säure.

(4-Phenyl-5, 6-benzcumarin, C₁₉H₁₂O₂, Formel X.)

Die Säure kann, wie oben bereits erwähnt, bei einem Druck von 14 mm Quecksilber unzersetzt destilliert werden. Zu einem ganz anderen Ergebnis gelangt man, wenn man die Destillation in der früher angegebenen Apparatur und im Kohlendioxydstrom, aber nunmehr bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, vornimmt. Die geschmolzene Masse entwickelt dann bei einer Luftbadtemperatur von 300° Gasblasen. Steigert man die Temperatur auf 330 bis 350°, so destilliert ein rötliches, beim Erkalten teilweise krystallin erstarrendes Öl über. Letzteres wurde aus dem Rohr mit dreiprozentiger Natronlauge herausgelöst, der ungelöste Teil rasch abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die braunrote Masse wurde zweimal aus verdünntem und nachher aus konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Es bilden sich schöne schwach gelbliche lange Nadeln, welche bei 161 bis 162° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Pyridin, dagegen nur in der Hitze in Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Wäßrige Lauge löst auch beim Kochen nur langsam, rascher alkoholische Lauge.

Zur Analyse wurde die mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bei 100° getrocknet.

4·320 mg Substanz gaben 1·88 mg H₂O und 13·27 mg CO₂.

4·044 mg » » 1·73 mg H₂O » 12·44 mg CO₂.

Ber. für C₁₉H₁₂O₂: H 4·44, C 83·79%;

gef.: H 4·87, 4·78; C 83·78, 83·89%.

Es wurde also bei der Destillation der Säure ein Molekül Kohlendioxyd abgespalten.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gab folgende Werte:

0.0110 g Substanz in 0.1496 g Kampfer gaben $\Delta = 11.25^\circ$.

Ber. für $C_{19}H_{12}O_2$: $M = 272.1$;

gef.: $M = 261.4$.

Monobromderivat des Destillationsproduktes der Säure.

(3-Brom-4-phenyl-5, 6-benzcumarin, $C_{19}H_{11}BrO_2$.)

0.2 g des eben beschriebenen Destillationsproduktes der Säure wurden in 15 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Brom in Chloroform versetzt. Beim Abdunstenlassen an der Luft bei Zimmertemperatur hinterbleibt eine rötliche in Alkohol recht schwer lösliche glasige Masse. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das schon einmal umkrystallisierte Produkt benötigt zum Wiederauflösen nur ungefähr ein Drittel der beim ersten Mal notwendigen Lösungsmittelmenge. Die feinen langen Nadeln sind hellgelb und schmelzen bei 198° ohne Zersetzung.

Der Körper löst sich leicht in der Kälte in Chloroform, Äther und Benzol, dagegen in Alkohol und Eisessig nur beim Erhitzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde viermal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 105° getrocknet.

6.304 mg Substanz gaben 1.93 mg H₂O und 14.96 mg CO₂.

4.797 mg » » 1.52 mg H₂O » 11.35 mg CO₂.

4.141 mg » » 2.34 mg AgBr.

5.189 mg » » 2.91 mg AgBr.

Ber. für $C_{19}H_{11}BrO_2$: H 3.16, C 64.95, Br 22.78%;

gef.: H 3.43, 3.55; C 64.72, 64.53; Br 24.05, 23.87%.

Die Substanz zeigt stets einen zu hohen Bromgehalt, offenbar infolge Beimengung eines schwer zu entfernenden höher bromierten Produktes.

Destillationsprodukt der Dihydrosäure.

(4-Phenyl-3, 4-dihydro-5, 6-benzcumarin, $C_{19}H_{14}O_2$.)

1 g Hydrosäure wurde auf die für die Säure beschriebene Weise bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxydstrom destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 225° schmilzt die Säure, bei 260° entwickelt die Schmelze Gasblasen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur destilliert ein rötliches Öl über, welches teilweise krystallin erstarrt. Das Destillat wurde mit wenig Alkohol aus der Röhre herausgekocht; beim Abkühlen der Lösung fallen rötliche

Krystalle aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden feine farblose Nadelchen erhalten, die bei 264° scharf und ohne Zersetzung schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in kaltem Chloroform, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas schwerer in Aceton und recht schwer in Alkohol. Natronlauge löst erst nach längerem Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde der Körper bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.924 mg Substanz gaben 2.37 mg H_2O und 14.98 mg CO_2 .

3.203 mg " " 1.56 mg H_2O " 9.74 mg CO_2 .

Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$: H 5.14, C 83.18%;

gef.: H 5.39, 5.45; C 82.97, 82.93%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0.0039 g Substanz in 0.0405 g Kampfer gaben $\Delta = 11.25^{\circ}$.

Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$: $M = 274$;

gef.: $M = 342$.

II. Synthese der Säure.

4-(2-Carboxyphenyl)-5, 6-benzcumarin.

$C_{20}H_{12}O_4$ (Formel IV).

1 g aus Nitrobenzol umkrystallisierte Phthalylessigsäure wurde mit 0.76 g reinem β -Naphthol in 8 g konzentrierter Schwefelsäure kalt zur Lösung gebracht. Die Lösung nahm hierbei eine dunkelrote, leicht fluoreszierende Färbung an. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur tropfenweise auf Eis gegossen. Die sich hierbei ausscheidende gelbe Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Versetzen ihrer heißen alkoholischen Lösung mit dem doppelten Volumen heißen Wassers scheiden sich gelbliche flimmernde Krystalle ab, die bei 281° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit der bei der Oxydation von β -Naphthol erhaltenen Säure ergab keine Depression, ein Mischschmelzpunkt mit der bei 264° schmelzenden Phthalylessigsäure eine Depression von 30° .

Die Eigenschaften der synthetischen Säure stimmen vollkommen überein mit den Eigenschaften der untersuchten Abbausäure des β -Naphthols, ebenso haben wir uns von der Identität der Bromierungs-, Veresterungs- und Destillationsprodukte beider Säuren durch Mischschmelzpunkte und Eigenschaften, zum Teil auch durch Analysen überzeugt.

Die Säure zeigt die von Jordan und Thorpe¹ als für die 4-substituierten Cumarine charakteristisch erkannte Farbenreaktion beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid; sie liefert dabei eine hochrote Schmelze.

III. Synthese des Destillationsproduktes der Säure.

1-Benzoyl-2-oxynaphthalin.²

Wir haben im wesentlichen nach der Vorschrift von Perrier³ gearbeitet, welcher den Körper als α -Benzoyl-2-oxynaphthalin beschrieben hat.

10.25 g β -Naphthol wurden mit 20 g fein gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid vermischt und mit 100 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Hierauf wurden durch den Rückflußkühler in kleinen Portionen 10 g Benzoylchlorid zugegeben. Es trat eine starke Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Sobald sie nachließ, wurde das Reaktionsgemisch durch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Abkühlen die Lösung zur Zersetzung des überschüssigen Aluminiumchlorids mit kleinen Stückchen Eis beschickt, der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgeblasen und die ausgeschiedenen braunen Klumpen auf der Absaugnutsche mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Nun wurde die Masse mit wenig Eisessig verrieben, einige Stunden stehen gelassen und abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 138° erhalten.

Die Substanz löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Pyridin und Benzol, in der Siedehitze auch in Alkohol und Eisessig. Verdünnte Natronlauge löst leicht, konzentrierte Schwefelsäure mit rötlicher Farbe.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

4.564 mg Substanz gaben 13.700 mg CO₂ und 1.935 mg H₂O.

3.477 mg » » 10.460 mg CO₂ » 1.485 mg H₂O.

Ber. für C₁₇H₁₂O₂: C 82.22, H 4.870%;

gef.: C 81.87, 82.05; H 4.74, 4.770%.

Acetat des 1-Benzoyl-2-oxynaphthalins.

C₁₉H₁₄O₃, Formel XII.

1.5 g 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin wurden mit 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat in 8 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das überschüssige

¹ Soc. 107, 387 (1911), C. 1915, I, 1311.

² Auf einen Beweis der 1-Stellung der Benzoylgruppe konnte im Hinblick auf die inzwischen von Fries und Schimmelschmidt (Ber. 58, 2835 [1925]) für das analog dargestellte 1-Acetyl-2-oxynaphthalin erbrachten Strukturbeweise füglich verzichtet werden.

³ C. r. 116, 1141

Essigsäureanhydrid durch Alkohol verestert und der gebildete Essigsäureäthylester abdestilliert. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheiden sich zähe braune Klumpen ab, welche auf Filtern gesammelt und an der Luft getrocknet wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurde das Acetat in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 90 bis 91.5° erhalten.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Pyridin, ebenso in heißem Alkohol und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rötlicher Farbe. In Natronlauge ist er unlöslich.

Der vakuumtrockene Körper lieferte folgende Analysenwerte:

4.155 mg Substanz gaben 11.980 mg CO₂ und 1.685 mg H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₄O₃: C 78.59, H 4.86%;

gef.: C 78.64, H 4.54%.

4-Phenyl-5, 6-benzcumarin.

C₁₉H₁₂O₂, Formel X.

Wir gedachten erst durch langes (ungefähr 30stündiges) Kochen des 1-Benzoyl-2-naphthols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat direkt zum 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin zu gelangen. Wir erhielten so aber nur das Acetat des ersteren.

Der Ringschluß läßt sich aber durch Anwendung höherer Temperaturen erreichen. Erhitzt man nämlich das eben erwähnte Acetat auf 130°, so tritt in der dunkelbraunen Schmelze lebhaft Gasentwicklung auf. Es wird eine halbe Stunde lang auf 140 bis 160° erhitzt, die noch heiße flüssige Masse in ein geräumiges Porzellanschiffchen gegossen und in der für die Destillation der Säure beschriebenen Weise bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxydstrom destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von ungefähr 320° sammelt sich im kalten Teil des Rohres ein hellgelbes Destillat an, welches nach dem Erkalten zum größten Teil krystallin erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol werden hellgelbe lange Stäbchen vom Schmelzpunkt 161° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Destillationsprodukt der Säure ergab keine Depression. Auch die Eigenschaften beider Substanzen sowie ihrer Derivate stimmen vollkommen überein.

4.976 mg Substanz gaben 2.03 mg H₂O und 15.29 mg CO₂.

5.573 mg " " 2.30 mg H₂O " 17.17 mg CO₂.

Ber. für C₁₉H₁₂O₂: H 4.44, C 83.79%;

gef.: H 4.57, 4.62; C 83.80, 84.03%.

Auch das 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin gibt als 4-substituiertes Cumarinderivat beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid eine hochrote Schmelze.

Über Derivate des 1,3-Diphenylhydrindens

Von

Richard Weiß und Sami Luft

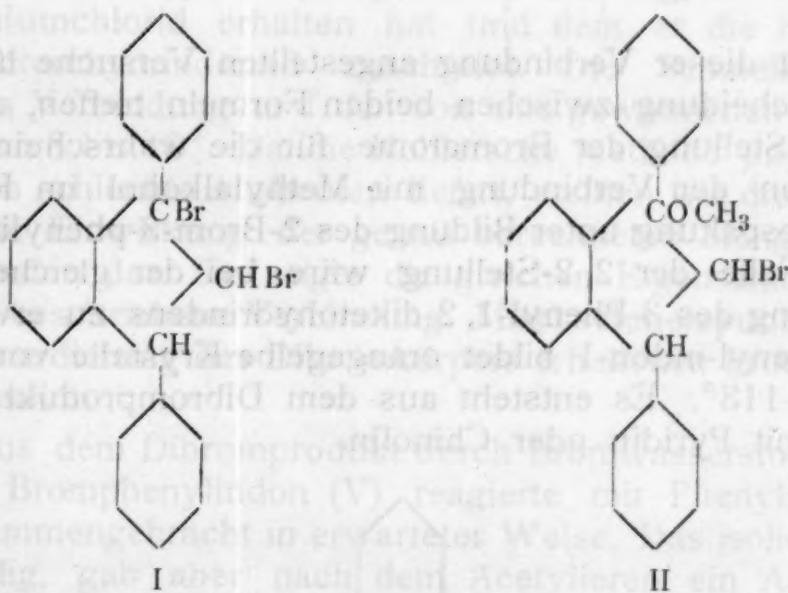
Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1927)

Zu Derivaten des 1,3-Diphenylhydrindens, die unser Interesse erweckten, suchten wir auf mehreren Wegen zu gelangen.

Da wir unsere Arbeit für kurze Zeit unterbrechen mußten, veröffentlichen wir noch vor Erreichung des erstrebten Zieles unsere bisher erlangten Resultate.

Durch Anlagerung von Brom an das nach Ziegler¹ dargestellte 1,3-Diphenylinden erhielten wir das 1,3-Diphenyl-1,2-dibromhydrinden (I), das weiße Krystalle darstellt, die sich von 92 bis 96° zersetzen.

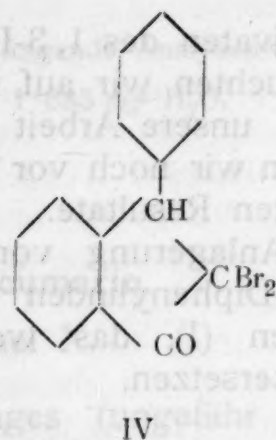
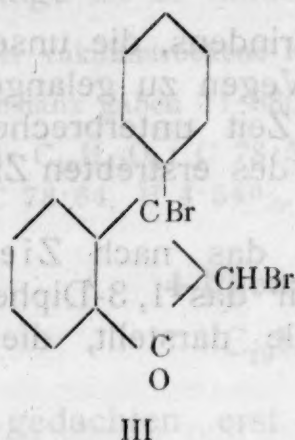


Durch Kochen mit Methylalkohol wird in dieser Verbindung ein Bromatom, offenbar das in 1-Stellung befindliche, durch die Methoxylgruppe ersetzt. Das so erhaltene 1,3-Diphenyl-1-methoxy-2-bromhydrinden (II) bildet weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 150 bis 151°. Alle Versuche, das in dieser Verbindung noch vorhandene Bromatom gegen andere Substituenten auszutauschen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

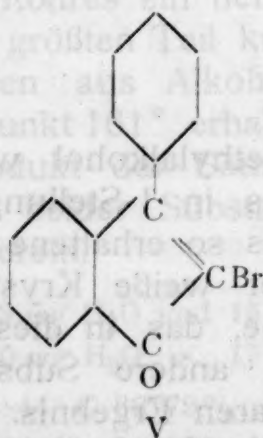
Da also das 1,3-Diphenylinden sich als ein für unsere Zwecke ungünstiges Ausgangsmaterial erwiesen hatte, wandten wir uns der Bearbeitung des 3-Phenylhydrindons-1 zu und wollten noch vor der Einführung einer zweiten Phenylgruppe die Wasserstoffatome des

¹ A. 443, 161.

Fünfringes durch geeignete Substituenten ersetzen. Die nach der Methode von Vorländer¹ dargestellte $\beta\beta$ -Diphenylpropionsäure gab beim Behandeln mit Thionylchlorid das entsprechende Säurechlorid, das weiter mit Aluminiumchlorid zu dem schon bekannten 3-Phenylhydrindon-1 kondensiert wurde. Auf dieses wirkte Brom substituierend unter Bildung eines Dibrom-3-phenylhydrindons-1 ein, das gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 123 bis 124° darstellt. Die beiden Bromatome können sich entweder in 2, 3-Stellung (III) oder in 2, 2-Stellung (IV) befinden.

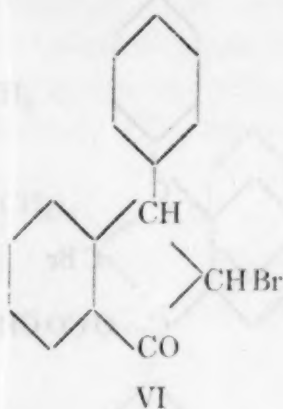


Die mit dieser Verbindung angestellten Versuche lassen keine sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln treffen, doch halten wir die 2, 3-Stellung der Bromatome für die wahrscheinlichere, da beim Erhitzen der Verbindung mit Methylalkohol im Rohr Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung des 2-Brom-3-phenylindons-1 (V) eintritt. Im Falle der 2, 2-Stellung wäre bei der gleichen Reaktion die Entstehung des 3-Phenyl-1, 2-diketohydrindens zu erwarten. Das 2-Brom-3-phenylindon-1 bildet orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113°. Es entsteht aus dem Dibromprodukt auch beim Behandeln mit Pyridin oder Chinolin.



Beim Zusammenbringen des Dibromprodukts mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid trat zwar Reaktion unter Erwärmung ein, es konnte jedoch aus dem Reaktionsgemenge nur unverändertes

Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Erst die Einwirkung von 2·5 Mol Phenylmagnesiumbromid unter Erwärmen veränderte das Ausgangsmaterial unter Bildung eines 2-Brom-3-phenylhydrindons-1 (VI). Die gelblichen Krystalle schmolzen bei 78 bis 80°. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo Phenylmagnesiumbromid bloß reduzierend wirkt.



Kohler¹ beschreibt ein bei 89 bis 90° schmelzendes Produkt, das er aus Phenyl dibrompropionylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten hat und dem er die Formel eines 3-Phenyl-2-bromhydrindons-1 zuschreibt. Die Schmelzpunkte der Kohler'schen Verbindung und der von uns gewonnenen zeigen eine Differenz von 8 bis 10°. Da die Kohlersche Methode unübersichtlich ist und auch schlechte Ausbeuten liefert, stellten wir die Verbindung durch direkte Einwirkung der genau berechneten Menge Brom auf Phenylhydrindon dar. Sie zeigte die gleichen Eigenschaften wie die von Kohler beschriebene Verbindung. Mischschmelzpunkte mit dem bei der Grignardierung des Dibromkörpers erhaltenen Produkt zeigten keine Depression.

Das aus dem Dibromprodukt durch Bromwasserstoffabspaltung gewonnene Bromphenylindon (V) reagierte mit Phenylmagnesiumbromid zusammengebracht in erwarteter Weise. Das isolierte Produkt war zwar ölig, gab aber nach dem Acetylieren ein Acetylderivat, das gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 115 bis 117° bildet und dem die Formel eines 1, 3-Diphenyl-2-brom-3-acetoxyindens zuzuschreiben ist (VII).

In einer anderen Versuchsreihe bearbeiteten wir das von Gabriel² dargestellte 2, 2-Dimethyl-1, 3-diketohydrinden und ließen darauf unter abgeänderten Bedingungen Phenylmagnesiumbromid einwirken. Aus dem Reaktionsgemenge konnte eine bei 139 bis 141° schmelzende Verbindung isoliert werden, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ ergab (VIII). Es ist also bloß eine Phenylgruppe in normaler Weise an das Diketon angelagert worden.

¹ C. 1910, II, 570 Am. chem. Journ., 44, 60.

² B. 26, p. 953.

Essigsäureanhydrid durch Alkohol verestert und der gebildete Essigsäureäthylester abdestilliert. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheiden sich zähe braune Klumpen ab, welche auf Filtern gesammelt und an der Luft getrocknet wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurde das Acetat in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 90 bis 91.5° erhalten.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Pyridin, ebenso in heißem Alkohol und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rötlicher Farbe. In Natronlauge ist er unlöslich.

Der vakuumtrockene Körper lieferte folgende Analysenwerte:

4.155 mg Substanz gaben 11.980 mg CO₂ und 1.685 mg H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₄O₃: C 78.59, H 4.86%;

gef.: C 78.64, H 4.54%.

4-Phenyl-5, 6-benzcumarin.

C₁₉H₁₂O₂, Formel X.

Wir gedachten erst durch langes (ungefähr 30stündiges) Kochen des 1-Benzoyl-2-naphthols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat direkt zum 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin zu gelangen. Wir erhielten so aber nur das Acetat des ersteren.

Der Ringschluß läßt sich aber durch Anwendung höherer Temperaturen erreichen. Erhitzt man nämlich das eben erwähnte Acetat auf 130°, so tritt in der dunkelbraunen Schmelze lebhafte Gasentwicklung auf. Es wird eine halbe Stunde lang auf 140 bis 160° erhitzt, die noch heiße flüssige Masse in ein geräumiges Porzellanschiffchen gegossen und in der für die Destillation der Säure beschriebenen Weise bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxydstrom destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von ungefähr 320° sammelt sich im kalten Teil des Rohres ein hellgelbes Destillat an, welches nach dem Erkalten zum größten Teil krystallin erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol werden hellgelbe lange Stäbchen vom Schmelzpunkt 161° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Destillationsprodukt der Säure ergab keine Depression. Auch die Eigenschaften beider Substanzen sowie ihrer Derivate stimmen vollkommen überein.

4.976 mg Substanz gaben 2.03 mg H₂O und 15.29 mg CO₂.

5.573 mg " " 2.30 mg H₂O " 17.17 mg CO₂.

Ber. für C₁₉H₁₂O₂: H 4.44, C 83.79%;

gef.: H 4.57, 4.62; C 83.80, 84.03%.

Auch das 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin gibt als 4-substituiertes Cumarinderivat beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid eine hochrote Schmelze.

Über Derivate des 1,3-Diphenylhydrindens

Von

Richard Weiß und Sami Luft

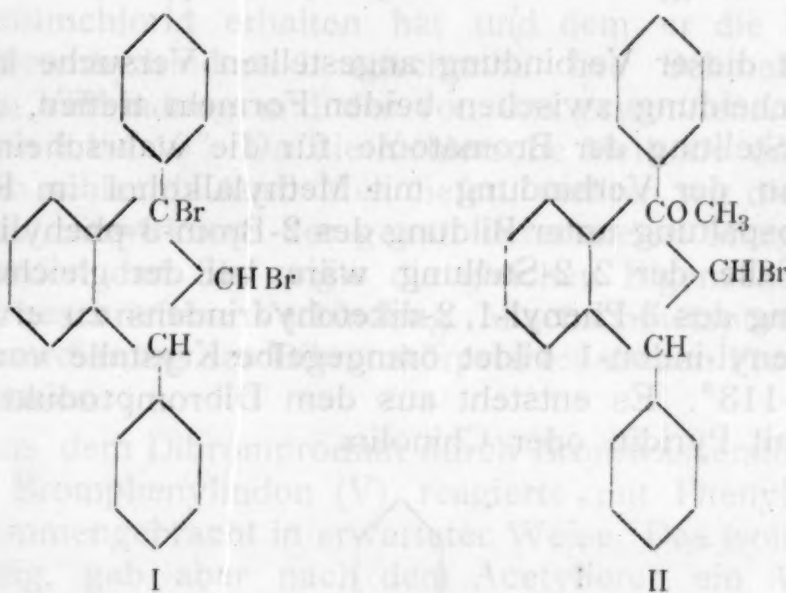
Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1927)

Zu Derivaten des 1,3-Diphenylhydrindens, die unser Interesse erweckten, suchten wir auf mehreren Wegen zu gelangen.

Da wir unsere Arbeit für kurze Zeit unterbrechen mußten, veröffentlichen wir noch vor Erreichung des erstrebten Zieles unsere bisher erlangten Resultate.

Durch Anlagerung von Brom an das nach Ziegler¹ dargestellte 1,3-Diphenylinden erhielten wir das 1,3-Diphenyl-1,2-dibromhydrinden (I), das weiße Krystalle darstellt, die sich von 92 bis 96° zersetzen.

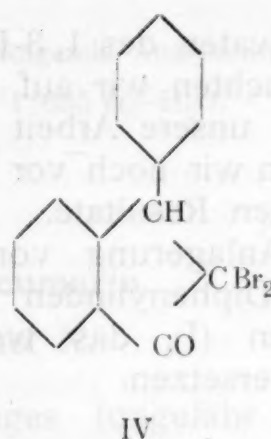
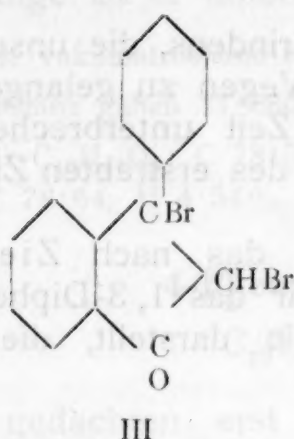


Durch Kochen mit Methylalkohol wird in dieser Verbindung ein Bromatom, offenbar das in 1-Stellung befindliche, durch die Methoxylgruppe ersetzt. Das so erhaltene 1,3-Diphenyl-1-methoxy-2-bromhydrinden (II) bildet weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 150 bis 151°. Alle Versuche, das in dieser Verbindung noch vorhandene Bromatom gegen andere Substituenten auszutauschen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

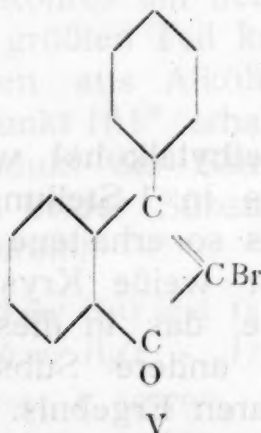
Da also das 1,3-Diphenylinden sich als ein für unsere Zwecke ungünstiges Ausgangsmaterial erwiesen hatte, wandten wir uns der Bearbeitung des 3-Phenylhydrindons-1 zu und wollten noch vor der Einführung einer zweiten Phenylgruppe die Wasserstoffatome des

¹ A. 443, 161.

Fünfringes durch geeignete Substituenten ersetzen. Die nach der Methode von Vorländer¹ dargestellte $\beta\beta$ -Diphenylpropionsäure gab beim Behandeln mit Thionylchlorid das entsprechende Säurechlorid, das weiter mit Aluminiumchlorid zu dem schon bekannten 3-Phenylhydrindon-1 kondensiert wurde. Auf dieses wirkte Brom substituierend unter Bildung eines Dibrom-3-phenylhydrindons-1 ein, das gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 123 bis 124° darstellt. Die beiden Bromatome können sich entweder in 2,3-Stellung (III) oder in 2,2-Stellung (IV) befinden.

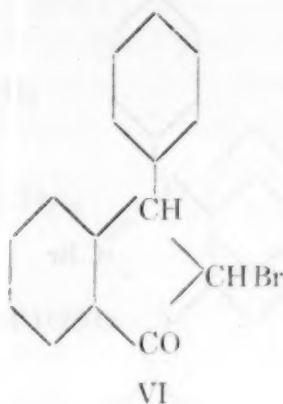


Die mit dieser Verbindung angestellten Versuche lassen keine sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln treffen, doch halten wir die 2,3-Stellung der Bromatome für die wahrscheinlichere, da beim Erhitzen der Verbindung mit Methylalkohol im Rohr Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung des 2-Brom-3-phenylindons-1 (V) eintritt. Im Falle der 2,2-Stellung wäre bei der gleichen Reaktion die Entstehung des 3-Phenyl-1,2-diketohydrindens zu erwarten. Das 2-Brom-3-phenylindon-1 bildet orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113°. Es entsteht aus dem Dibromprodukt auch beim Behandeln mit Pyridin oder Chinolin.



Beim Zusammenbringen des Dibromprodukts mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid trat zwar Reaktion unter Erwärmung ein, es konnte jedoch aus dem Reaktionsgemenge nur unverändertes

Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Erst die Einwirkung von 2·5 Mol Phenylmagnesiumbromid unter Erwärmen veränderte das Ausgangsmaterial unter Bildung eines 2-Brom-3-phenylhydrindons-1 (VI). Die gelblichen Krystalle schmolzen bei 78 bis 80°. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo Phenylmagnesiumbromid bloß reduzierend wirkt.



Kohler¹ beschreibt ein bei 89 bis 90° schmelzendes Produkt, das er aus Phenyl dibrompropionylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten hat und dem er die Formel eines 3-Phenyl-2-bromhydrindons-1 zuschreibt. Die Schmelzpunkte der Kohler'schen Verbindung und der von uns gewonnenen zeigen eine Differenz von 8 bis 10°. Da die Kohlersche Methode unübersichtlich ist und auch schlechte Ausbeuten liefert, stellten wir die Verbindung durch direkte Einwirkung der genau berechneten Menge Brom auf Phenylhydrindon dar. Sie zeigte die gleichen Eigenschaften wie die von Kohler beschriebene Verbindung. Mischschmelzpunkte mit dem bei der Grignardierung des Dibromkörpers erhaltenen Produkt zeigten keine Depression.

Das aus dem Dibromprodukt durch Bromwasserstoffabspaltung gewonnene Bromphenylindon (V) reagierte mit Phenylmagnesiumbromid zusammengebracht in erwarteter Weise. Das isolierte Produkt war zwar ölig, gab aber nach dem Acetylieren ein Acetylderivat, das gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 115 bis 117° bildet und dem die Formel eines 1, 3-Diphenyl-2-brom-3-acetoxyindens zuzuschreiben ist (VII).

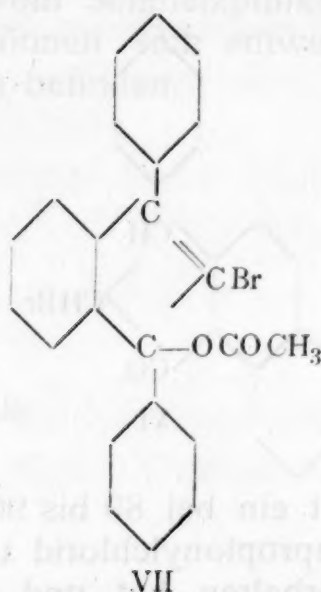
In einer anderen Versuchsreihe bearbeiteten wir das von Gabriel² dargestellte 2, 2-Dimethyl-1, 3-diketohydrinden und ließen darauf unter abgeänderten Bedingungen Phenylmagnesiumbromid einwirken. Aus dem Reaktionsgemenge konnte eine bei 139 bis 141° schmelzende Verbindung isoliert werden, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ ergab (VIII). Es ist also bloß eine Phenylgruppe in normaler Weise an das Diketon angelagert worden.

¹ C. 1910, II, 570 Am. chem. Journ., 44, 60.

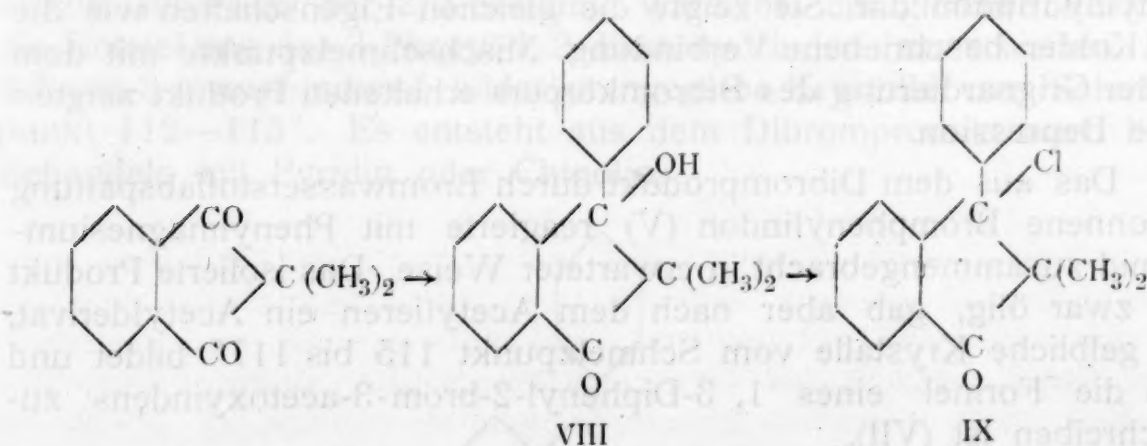
² B. 26, p. 953.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da andere dialkylierte 1,3-Dikarbonylverbindungen wie der Dialkylacetessigester, mit Grignard'schen Verbindungen in abnormaler Weise unter Säurespaltung reagieren.

Ein Versuch, das entstandene Oxyketon mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid zur Reaktion zu bringen, hatte keinen



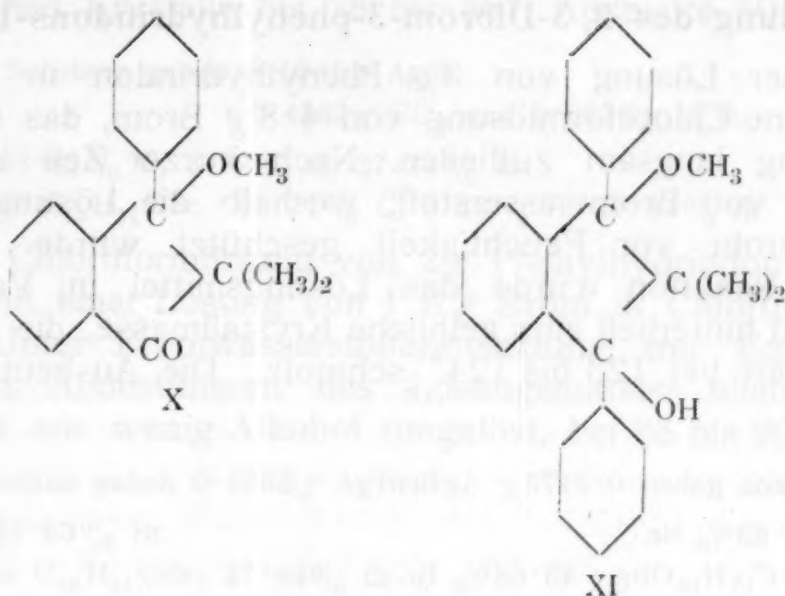
Erfolg. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen. Da wir das Ausbleiben der Reaktion dem Vorhandensein der freien Hydroxylgruppe zuschrieben, ersetzten wir diese unter Einwirkung von Chlorwasserstoffgas durch ein Chloratom. Das entstandene



Chlorid (IX) bildet gelbe derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 107 bis 109°. Beim bloßen Kochen mit Methylalkohol wurde das Chloratom gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht. Der so gewonnene Methyläther (X) stellt weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 160 bis 162° dar. Bemerkenswerterweise schmilzt dieser Methyläther höher als der entsprechende Alkohol, während gewöhnlich durch Ätherifizierung einer Hydroxylgruppe der Schmelzpunkt erniedrigt wird.

Das Methoxylderivat gab bei neuerlichem Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid eine Verbindung der Zusammensetzung

$C_{24}H_{24}O_2$, die weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 172 bis 174° darstellt. Dem entstandenen Produkt muß also die Konstitutionsformel eines 1, 3-Diphenyl-2, 2-dimethyl-1-oxy-3-methoxyhydrindens (XI) zugeschrieben werden.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimentelles.

Darstellung des 2, 3-Dibrom-1, 3-diphenylhydrindens (I).

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 2 g Diphenylinden ließen wir eine Lösung von 1·2 g Brom in Äther unter Kühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zufließen. Unter Entfärbung trat sofort Reaktion ein. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum wurde die zurückgebliebene rauchende Krystallmasse mit Petroläther verrieben, rasch abgesaugt und sofort aus Ligroin umkrystallisiert. In reinem Zustand ist die Substanz beständig, doch bräunen sich die farblosen Krystalle bei längerem Stehen. Sie zersetzen sich bei 92 bis 96°. Die Ausbeute beträgt 85 bis 90% der Theorie.

0·2079 g Substanz gaben 0·1822 g AgBr.

Gef.: 37·30% Br.

Ber. für $C_{21}H_{16}Br_2$: 37·35% Br.

Darstellung des 1, 3-Diphenyl-2-brom-1-methoxyhydrindens (II).

1 g Dibromdiphenylhydrinden wurde in Portionen in kochenden Methylalkohol eingetragen. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die aus Methylalkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 150 bis 151° zeigten.

I. 0·2157 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1358 g AgJ.

II. 0·2242 g „ „ 0·1094 g AgBr.

Gef.: 8·32% OCH_3 , 20·77% Br.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{OBr}$: 8·18% OCH_3 , 21·08% Br.

Darstellung des 2, 3-Dibrom-3-phenylhydrindons-1 (III).

Zu einer Lösung von 3 g Phenylhydrindon in Chloroform ließen wir eine Chloroformlösung von 4·8 g Brom, das sind 4 Mol, unter Kühlung langsam zufließen. Nach kurzer Zeit begann die Entwicklung von Bromwasserstoff, weshalb die Lösung durch ein Chlorkalziumrohr vor Feuchtigkeit geschützt wurde. Nach Vollendung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und hinterließ eine gelbliche Krystallmasse, die aus Ligroin umkrystallisiert bei 123 bis 124° schmolz. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0·2112 g Substanz gaben 0·2175 g Ag Br.

Gef.: 43·83% Br.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$: 43·68% Br.

Darstellung des 2-Brom-3-phenylindons-1 (V).

1 g Dibromphenylhydrindon wurde mit 6 cm^3 Methylalkohol im eingeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres begannen sich aus der dunkelrot gefärbten Lösung rote Krystalle abzuscheiden, die aus Methylalkohol umkrystallisiert orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 112 bis 113° ergaben. Ausbeute 60% der Theorie.

0·2060 g Substanz gaben 0·1360 g Ag Br.

Gef.: 28·09% Br.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{OBr}$: 28·04% Br.

Das gleiche Produkt konnten wir auch beim Kochen des Dibromkörpers mit Pyridin oder Chinolin und Fällen mit angesäuertem Wasser erhalten. Es war aber durch schwarze Beimengungen verunreinigt und konnte erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein gewonnen werden.

Darstellung des 2-Brom-3-phenylhydrindons-1 (VI).

Zu einer Lösung von 3 g Dibromphenylhydrindon in absolutem Benzol ließen wir eine ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung, in üblicher Weise aus 3·5 g Brombenzol und 0·28 g Magnesiumspänen bereitet, zufließen. Es trat Erwärmung ein und die Lösung schied unter Grünfärbung einen krystallisierten Niederschlag ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 3 Stunden gekocht. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, Trennen und Abdestillieren

des Lösungsmittels unterwarfen wir das Reaktionsprodukt zwecks Reinigung einer Wasserdampfdestillation. Das nicht flüchtige Öl wurde ausgeäthert und die Lösung getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, der nach kurzer Zeit zu krystallisieren begann. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolzen die gelblichen Krystalle bei 78 bis 80°. Ausbeute 50%.

I. 0·2057 g Substanz gaben 0·1341 g AgBr.

II. 0·1894 g » » 0·4362 g CO₂ und 0·0676 g H₂O.

Gef.: 62·81% C, 3·99% H, 27·74% Br.

Ber. für C₁₅H₁₁OBr.: 62·71% C, 3·86% H, 27·84% Br.

Eine Chloroformlösung von 2 g Phenylhydrindon wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 1·6 g Brom in Chloroform langsam versetzt. Unter Bromwasserstoffentwicklung trat Entfärbung ein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben Krystalle zurück, die aus wenig Alkohol umgelöst, bei 88 bis 90° schmolzen.

0·2130 g Substanz gaben 0·1393 g AgBr.

Gef.: 27·83% Br.

Ber. für C₁₅H₁₁OBr.: 27·84% Br.

Darstellung des 2-Brom-1-acetoxy-1, 3-diphenylindens (VII).

Zu einer absolut benzolischen Lösung von 2 g Bromphenylinden ließen wir eine aus 2·4 g Brombenzol und 3·8 g Magnesiumspänen bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung zufließen. Nach 3 stündigem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Äther-Benzolschichte getrennt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende braune Öl wurde zwecks Reinigung einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das nicht flüchtige Öl mit Äther isoliert. Da es nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde es in das Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zweck kochten wir es mit der gleichen Menge geschmolzenem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang. In Wasser geschüttet blieb nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids ein braunes Öl zurück, das nach dem Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Vertreiben des Lösungsmittels eine Krystallmasse hinterließ. Mit wenig Äther verrieben, abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisiert, resultieren gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 115 bis 117°.

I. 0·2207 g Substanz gaben 0·1008 g AgBr.

II. 0·1870 g » » 0·4587 g CO₂ und 0·0745 g H₂O.

Gef.: 66·90% C, 4·46% H, 19·44% Br.

Ber. für C₂₃H₁₇O₂Br.: 68·13% C, 4·23% H, 19·73% Br.

Darstellung des 3-Phenyl-3-oxy-2, 2-dimethylhydrindons-1 (VIII).

Eine absolut ätherische Lösung von 2 g des 2, 2-Dimethyl-1, 3-diketohydrindens wurde mit einer aus 1·8 g Brombenzol und

0.27 g Magnesium hergestellten Phenylmagnesiumbromidlösung tropfenweise versetzt. Es begann sich sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag abzuscheiden, der nach mehrstündigem Stehen rasch abgesaugt und mit absolutem Äther nachgewaschen wurde. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure und Verdampfen des getrockneten Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das nach dem Anreiben krystallisierte. Aus viel Ligroin umgelöst schmolzen die Krystalle von 139 bis 141°. Die Ausbeute betrug 20% der Theorie.

0.1755 g Substanz gaben 0.5189 g CO₂ und 0.1071 g H₂O.

Gef.: 80.64% C, 6.83% H.

Ber. für C₁₇H₁₆O₂: 80.91% C, 6.39% H.

Die beim Umkrystallisieren dieser Verbindungen erhaltenen Mutterlaugen schieden beim Eindampfen reichlich Krystalle ab. Diese wurden durch mehrfaches Umlösen aus Eisessig und Schwefelkohlenstoff gereinigt, bis der Schmelzpunkt nicht weiter anstieg. Wir erhielten auf diese Weise große nadelförmige Krystalle, die von 115 bis 125° schmolzen.

0.1529 g Substanz gaben 0.4601 g CO₂ und 0.0891 g H₂O.

Gef.: 82.07% C, 6.52% H.

Ber. für C₂₃H₂₂O₂: 83.59% C, 6.71% H.

Ber. für C₁₇H₁₆O₂: 80.91% C, 6.39% H.

Diese Analysenwerte zeigen, daß ein Gemenge des Diphenyldioxydimethylhydrindens und des Phenyloxydimethylhydrindons vorliegt.

Darstellung des 3-Phenyl-3-chlor-2,2-dimethylhydrindons-1 (IX).

Durch eine benzolische Lösung von 1 g Phenyldimethoxyhydrindon, in der sich 5 g gekörntes Chlorcalcium befanden, wurde ein trockener Chlorwasserstoffgasstrom geleitet. Nach dem Sättigen des Benzols wurde bei fortgesetztem Durchleiten 1½ Stunden gekocht. Vom Chlorcalcium abfiltriert hinterließ die Lösung nach dem Vertreiben des Benzols ein Öl, das beim Anreiben krystallisierte. Aus Ligroin umgelöst schmolzen die weißen Krystalle bei 107 bis 109°. Ausbeute 0.8 g.

I. 0.2115 g Substanz gaben 0.1081 g AgCl.

II. 0.1314 g " " 0.3606 g CO₂ und 0.0670 g H₂O.

Gef.: 74.85% C, 5.71% H, 12.64% Cl.

Ber. für C₁₇H₁₅OCl: 75.44% C, 5.59% H, 13.10% Cl.

Darstellung des 3-Phenyl-3-methoxy-2,2-dimethylhydrindons-1 (X).

0.5 g Chlorid wurden in Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich weiße Krystalle ab, die aus Methylalkohol umgelöst von 160 bis 162° schmolzen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0·2011 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1835 g AgJ.

Gef.: 12·05% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 11·66% OCH_3 .

Darstellung des 1, 3-Diphenyl-3-methoxy-1-oxy-2, 2-dimethylhydrindens (XI).

Zu einer absolut benzolischen Lösung von 1·5 g des Methoxykörpers ließen wir eine Phenylmagnesiumbromidlösung im Überschuß zufließen. Es trat unter Erwärmung Reaktion ein und die Lösung färbte sich rot. Nach dreistündigem Stehen wurde die inzwischen farblos gewordene Lösung mit Salzsäure zersetzt und das Lösungsmittel vertrieben. Es blieb ein Öl zurück, das nach kurzem Stehen krystallisierte. Aus wenig Benzol umgelöst schmolz die Substanz bei 172 bis 174°.

I. 0·1881 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1272 g AgJ.

II. 0·1422 g „ „ 0·4346 g CO_2 und 0·0890 g H_2O .

Gef.: 83·35% C, 7·00% H, 8·93% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 83·67% C, 7·02% H, 9·01% OCH_3 .

(IX).

1 (X).

Über das 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol und das 2-Chlor-4, 6-Dibromphenol

XXVI. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Fanny Rabinowitsch

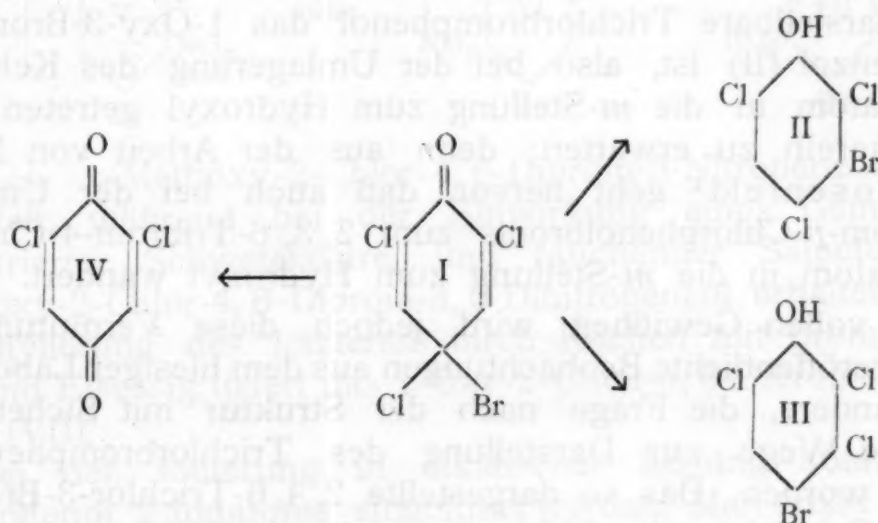
(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1927)

Im Zusammenhange mit anderen Arbeiten, über deren Ergebnisse später berichtet werden wird, war eine Untersuchung des 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenols (II) und des 2, 3, 6-Trichlor-4-Bromphenols (III) erforderlich. Eines dieser Halogenphenole (II oder III) könnte aus dem 2, 4, 6-Trichlorphenolbrom (einem Trichlorbromzyklohexadienon) (I) durch Umlagerung hervorgehen.

Über die Ketobromierung des gewöhnlichen Trichlorphenols hat schon R. Benedikt¹ vor dreiundvierzig Jahren Mitteilung gemacht. Er hat in überschüssiger Salzsäure gelöstes Brom auf Trichlorphenol wirken lassen. Das Ketobromid (I) (Trichlorphenolbrom)



hat er mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Trichlorbromphenol, das auf Grund seiner Bildungsweise entweder das 1-Oxy-3-Brom-2, 4, 6-Trichlorbenzol (II) oder das 1-Oxy-4-Brom-2, 3, 6-Trichlorbenzol (III) sein kann, umgelagert. Allerdings hat die Substanz, bei der die Frage nach ihrer Struktur (II oder III) bis zum heutigen Tage noch nicht entschieden worden ist, ihrem Entdecker bei der Analyse nur annähernd stimmende Zahlen, und zwar

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 235 u. f. (1883).

nur bei der Halogenbestimmung, geliefert. Auch der Schmelzpunkt ist von Benedikt nicht angegeben worden.

Das Trichlorphenolbrom (I) wird nach unseren Beobachtungen glatt gebildet, wenn man Trichlorphenol in Kalilauge löst, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure das Trichlorphenol ausfällt und auf das in fein verteilter Form ausgeschiedene Trichlorphenol eine Brombromkaliumlösung wirken läßt. Unter diesen Bedingungen ist meist schon nach 6 bis 7 Stunden die Bildung des Trichlorphenolbroms (I) erfolgt. Es muß sogar bemerkt werden, daß bei längerer Einwirkung der Brombromkaliumlösung Zersetzungen eintreten, in dem ölige Ausscheidungen sich bilden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Ketobromid (I) zum gewöhnlichen 2,6-Dichlorchinon (IV), vom richtigen Schmelzpunkte oxydiert. Schon beim Erhitzen des Ketobromids (I) auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure geht es in das Trichlorbromphenol (II oder III) über. Um zum analysenreinen Trichlorbromphenol zu gelangen, mußten wir schließlich die bereits mehrmals umkrystallisierte Substanz mit Kalilauge und Dimethylsulfat methylieren, den Methyläther der Destillation unterwerfen, wobei er von 285 bis 290° bei 754 mm Druck als weißes krystallinisch erstarrendes Produkt übergeht, und den destillierten Methyläther der Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig unterwerfen. Unser Präparat schmilzt bei 76° (korr.), der Methyläther bei 64 bis 65°, das Benzoylderivat, bei 117° und die vollständige Analyse des Phenols, sowie die Analysen seines Methyläthers und des Benzoylderivates beweisen, daß unsere Methode völlig reines Trichlorbromphenol liefert. Daß das so darstellbare Trichlorbromphenol das 1-Oxy-3-Brom-2, 4, 6-Trichlorbenzol (II) ist, also bei der Umlagerung des Ketobromids das Bromatom in die *m*-Stellung zum Hydroxyl getreten ist, war von vornherein zu erwarten; denn aus der Arbeit von M. Kohn und A. Rosenfeld¹ geht hervor, daß auch bei der Umlagerung des Dibrom-*p*-Chlorphenolbroms zum 2, 3, 6-Tribrom-4-Chlorphenol ein Bromatom in die *m*-Stellung zum Hydroxyl wandert.

Zur vollen Gewißheit wird jedoch diese Vermutung durch bisher unveröffentlichte Beobachtungen aus dem hiesigen Laboratorium. Es sind andere, die Frage nach der Struktur mit Sicherheit entscheidende Wege zur Darstellung des Trichlorbromphenols aufgefunden worden. Das so dargestellte 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol hat den Schmelzpunkt 74°, sein nicht destilliertes, sondern nur umkrystallisiertes Anisol den Fp. 61° und sein Benzoylderivat den Fp. 118°. Diese Beobachtungen stimmen mit den unseren befriedigend überein.

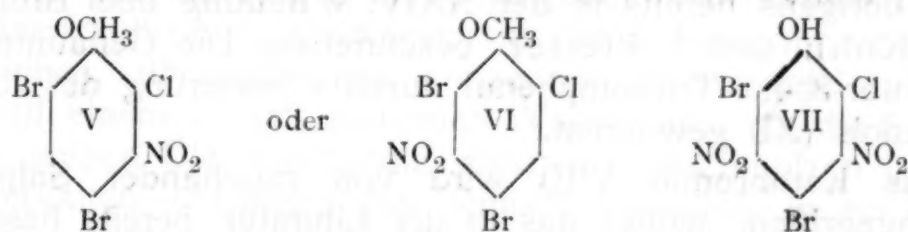
Bei der Durchsicht der Literatur haben wir allerdings gefunden, daß ein Trichlorbromphenol, dem ebenfalls die Struktur (II) zugeschrieben wird, bereits im Jahre 1913 von den Engländern

¹ Monatshefte für Chemie, 46, p. 109 u. f.

Hamilton Mc Combie und Percy James Ward¹ erhalten worden ist. Die genannten Chemiker leiten in die essigsäure Lösung des *m*-Bromanilins 2 Stunden einen Chlorstrom ein, das dabei gebildete 2, 2, 3, 4, 4, 6-Hexachlorbromzyklohexenon lieferte ihnen beim Erhitzen mit 4 Molen Kaliumjodid in einer Eisessiglösung ein Trichlorbromphenol vom Schmelzpunkt 61°. Ihr Benzoylderivat schmilzt bei 102°.

Wir haben ferner das Anisol in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt und sind so zum 1-Methoxy-3-Brom-2, 4, 6-Trichlor-5-Nitrobenzol gelangt, das wir der Entmethylierung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unterworfen haben, wobei das Trichlor-*m*-Brom-*m*-Nitrophenol (das 1-Oxy-3-Brom-2, 4, 6-Trichlor-5-Nitrobenzol) entsteht.

Das 2-Chlor-4, 6-Dibromphenol hat Garzino² durch Einleiten eines Mols Chlor in das geschmolzene 2, 4-Dibromphenol dargestellt. Bequemer wird das 2-Chlor-4, 6-Dibromphenol erhalten bei der Bromierung von *o*-Chlorphenol mit 2 Molen, einer wässrigen Brombromkaliumlösung. Die Methylierung mit Kalilauge und Dimethylsulfat liefert das zugehörige Anisol, einen unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbaren, festen Körper. Das Anisol wird durch Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure in ein Mononitroprodukt, das 1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol (V)



oder das 1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol (VI) umgewandelt, während bei der Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure das 1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrobenzol erhalten wird. Die Entmethylierung des letzteren durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig liefert das 1-Oxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrobenzol (VII).

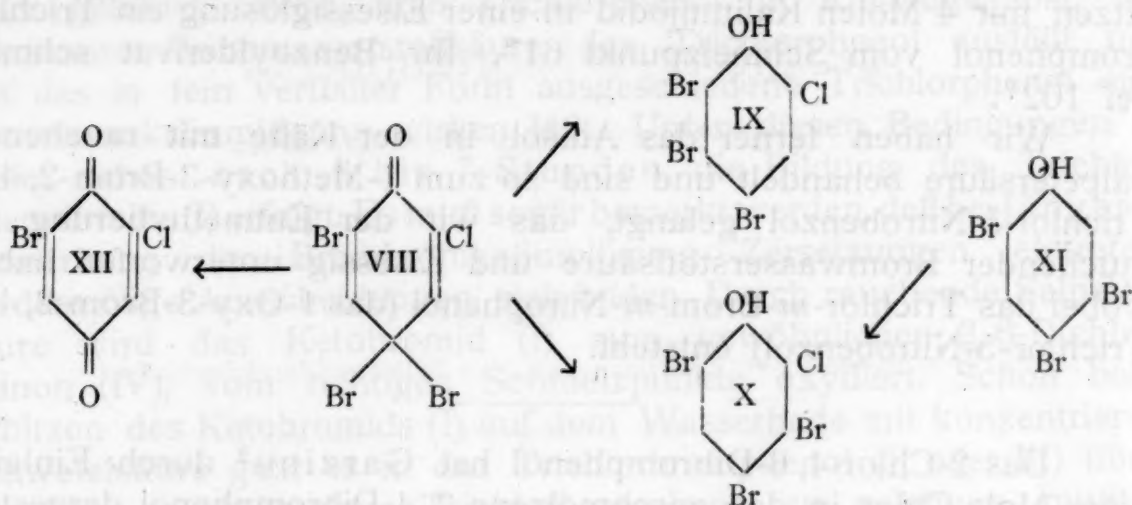
Bei der Jodierung in alkalischer Lösung können in das *o*-Chlorphenol 2 Jodatome eingeführt werden. Man erhält das 1-Oxy-2-Chlor-4, 6-Dijodbenzol. Das 1-Oxy-2-Chlor-4, 6-Dijodbenzol wurde durch seinen krystallisierten Methyläther charakterisiert.

Wenn man das *o*-Chlorphenol mit einer starken, überschüssigen wässerigen Lösung von Brombromkalium behandelt, werden 3 Atome Brom aufgenommen. Man erhält das *o*-Chlordibromphenolbrom (ein Tribromchlorzyklohexadienon (VIII)).

¹ Journ. Chem. Soc., London 103, 1995—2006 (Zentralblatt 1914, I. 352).

² Garzino, Berl. Ber., Bd. 25. Ref. 121.

Die Umlagerung des erwähnten Ketobromids¹ durch Umschmelzen unter konzentrierter Schwefelsäure gibt ein neues Tribrom-*o*-Chlorphenol, welches auf Grund seiner Bildungsweise, je



nachdem das Bromatom die Stellung 3 oder 5 aufgesucht hat, entweder das 1-Oxy-2-Chlor-4, 5, 6-Tribrombenzol (IX) oder das 1-Oxy-2-Chlor-3, 4, 6-Tribrombenzol (X) sein kann.

Es erscheint von vornherein möglich, daß bei dieser Umlagerung ein Gemenge der beiden Isomeren gebildet wird.

Das reine 2-Chlor-3, 4, 6-Tribromphenol (X) und seine Derivate wurden übrigens bereits in der XXIV. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und J. Pfeifer beschrieben. Die Genannten haben das 2-Chlor-3, 4, 6-Tribromphenol durch Chlorierung des 3, 4, 6-Tribromphenols (XI) gewonnen.

Das Ketobromid (VIII) wird von rauchender Salpetersäure leicht angegriffen, wobei das in der Literatur bereits beschriebene 2-Chlor-6-Bromchinon² (XII) vom richtigen Schmelzpunkt und richtiger Zusammensetzung entsteht. Das Tribrom-*o*-Chloranisol ist unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar.

Trichlorphenolbrom (I).

(Trichlorbromzyklohexadienon.)

Man löst 60 g käuflichen Trichlorphenols mit 100 cm³ 20%iger Lauge und verdünnt in einer großen Flasche auf zirka 6 Liter. In einer anderen Flasche löst man 200 g Bromkalium in 500 cm³ Wasser, fügt 70 cm³ Brom hinzu und schüttelt bis zur völligen Lösung. Die alkalische Trichlorphenollösung fällt man durch Zusatz von 25 cm³ konzentrierter Bromwasserstoffsäure und fügt sofort

¹ W. N. Lauer (Journ. Americ. chem. soc., 48, 442—451; Chem. Zentralblatt, 1926, I, 2682) hält Thieles Formulierung des Tribromphenolbroms für unrichtig.

² Ling. Soc., 61, 563.

unter kräftigem Schütteln die Brombromkaliumlösung hinzu. Unter häufigem Umschütteln läßt man das Gemisch etwa 7 Stunden stehen. Unterdessen wird der flockige Niederschlag, der anfangs rein weiß war, immer gelber. Vom Fortschritt dieser Veränderung überzeugt man sich von Zeit zu Zeit, indem man mit Hilfe eines Glasstabes eine kleine Menge des Niederschlages an die Luft bringt. Auch nach dem völligen Verdampfen des anhaftenden Broms muß die Probe deutlich gelb bleiben. Längeres Stehenlassen des Gemisches ist unbedingt zu vermeiden, weil die Reaktion leicht unter Bildung von öligen, dunkelroten Produkten weiter geht. Um der Belästigung durch entweichende Bromdämpfe nach Tunlichkeit zu entgehen, erfolgt die Trennung des Reaktionsproduktes von der überstehenden bromhaltigen Flüssigkeit am besten durch Abhebern der letzteren in der von M. Kohn und S. Sußmann¹ in diesem Laboratorium ausgearbeiteten Art. Das mit Wasser gut ausgewaschene Ketobromid wird auf Tontellern an der Luft getrocknet und ist zur weiteren Verarbeitung rein genug.

2, 4, 6-Trichlor-3-Bromphenol (II) und 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromanisol.

Hier genügt zur Umlagerung die bloße Erhitzung des Ketobromids (I) mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade. Das auf einem Tonteller getrocknete Ketobromid gibt man in einen vollständig trockenen, mit einem Steigrohr versehenen Weithalskolben, übergießt mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt auf einem lebhaft siedenden Wasserbade, bis die Substanz zu einem gelben Öle vollständig zusammengeschmolzen ist. Nun läßt man erkalten und bringt das Gemisch vorsichtig in ein Becherglas mit viel kaltem Wasser. Man saugt das zu einem Klumpen erstarrte Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Wasser nach, löst in Alkohol und gießt die alkoholische Lösung durch ein Faltenfilter unter fortwährendem Umrühren in viel kaltes Wasser. Man saugt neuerlich ab, löst das Rohprodukt in Kalilauge, verdünnt, filtriert und fällt mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus. Um das Trichlorbromphenol analysenrein darzustellen, muß man es mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methylieren, den Methyläther destillieren und den letzteren wieder entmethylieren. Zum Zwecke der Darstellung des Anisols wird das Trichlorbromphenol in alkalischer Lösung in einer Stöpselflasche in der üblichen Weise methyliert. Unter fortwährender Kühlung schüttelt man die Flasche so lange, bis das ganze Dimethylsulfat verbraucht ist, saugt ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Dann unterwirft man das scharf getrocknete Produkt der Destillation, wobei es bei 285 bis 290° und 754 mm Druck übergeht. Das Anisol krystallisiert in langen

¹ XVIII. Mitteilung über Bromphenole, Monatshefte für Chemie, 46, p. 578 (1925).

prismatischen Nadeln aus verdünntem Alkohol und hat den Schmelzpunkt 64 bis 65° (korr.).

- I. 3·776 mg Substanz lieferten 4·006 mg CO₂ und 0·57 mg H₂O.
 II. 3·212 mg „ „ 2·057 mg Hal.
 III. 0·1101 g „ „ nach Zeisel 0·0898 g AgJ.
 IV. 0·236 g „ „ 0·1937 g AgJ.
 V. 0·2513 g „ „ 0·2047 g AgJ.¹
 Gef.: 28·94% C; I. 1·69% H; II. 64·04% Hal.; III. 10·78% OCH₃;
 IV. 10·85% OCH₃; V. 10·77% OCH₃.
 Ber. für C₇H₄Cl₃BrO: 28·94% C; 1·39% H; 64·16% Hal.; 10·68% OCH₃.

Die Entmethylierung führt man durch 2½ stündiges Kochen mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure durch. Man gießt in Wasser und saugt ab. Das entmethylierte Produkt muß in Kalilauge gelöst, nach dem Filtrieren wieder mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden, um es von etwa nicht verseiften Teilen des Anisols zu befreien. Endlich krystallisiert man das Phenol mehrmals aus verdünntem Eisessig, bis der Schmelzpunkt konstant wird. Es bildet eine wollige Masse. Bei mikroskopischer Betrachtung sieht man dünne Nadeln. Der Schmelzpunkt ist 76° (korr.).

- I. 3·640 mg Substanz lieferten 3·430 mg CO₂ und 0·35 mg H₂O.
 II. 0·2196 g „ „ nach Baubigny und Chavanne² 0·4842 g AgBr + AgCl, während 0·2196 g C₆H₂Cl₃BrO 0·491 g AgCl + AgBr hätten liefern sollen.
 Gef.: I. 25·71% C; 1·07% H.
 Ber. für C₆H₂Cl₃BrO: 26·07% C, 0·73% H.

Handelt es sich um die Gewinnung eines nicht völlig analysenreinen Phenols, aber für die spätere Verarbeitung doch brauchbaren Produktes, so genügt es, das rohe Phenol durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen.

Benzoylderivat des Trichlorbromphenols.

3 g des umkrystallisierten Phenols werden durch Schütteln in einer Stöpselflasche mit Benzoylchlorid und Kali in das Benzoylderivat übergeführt. Das Benzoylderivat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 117°.

- I. 20·49 mg Substanz lieferten 30·625 mg CO₂ und 3·01 mg H₂O.
 II. 3·423 mg „ „ 5·09 mg CO₂ und 0·56 mg H₂O.
 Gef.: I. 40·77% C; 1·68% H. II. 40·57% C, 1·83% H.
 Ber. für C₁₃H₆Cl₃BrO₂: 41·03% C, 1·59% H.

¹ Zweite Bereitung.

² H. Emde, Chem. Zeitung (1911), 35, 450.

Das Benzoylderivat des auf anderem Wege gewonnenen Trichlorbromphenols¹ schmilzt bei 118°.

Oxydation des Ketobromids (I) mit rauchender Salpetersäure zum 2, 6-Dichlorchinon (IV).

In einem Kolben, in dem sich 60 cm³ rauchender Salpetersäure befinden, bringt man vorsichtig in kleinen Anteilen und unter Schütteln 10 g Trichlorphenolbrom. Man erwärmt ganz gelinde, bis sich die Substanz gerade gelöst hat, schüttet das abgekühlte Gemisch vorsichtig auf Eis und saugt ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man goldgelbe Blättchen vom richtigen Schmelzpunkt (120°).

Trichlorbromnitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Trichlor-3-Brom-5-Nitrobenzol).

12 g gepulvertes Trichlorbromanisol gibt man allmählich in kleinen Anteilen in einen Kolben, in dem sich 100 cm³ rauchender Salpetersäure befinden und erwärmt ganz gelinde, bis das Anisol sich eben in der Salpetersäure gelöst hat. Dann gießt man die abgekühlte Lösung vorsichtig unter Umrühren in ein Becherglas auf Eisstücke, läßt den Niederschlag absitzen und bringt ihn auf das Saugfilter. Das Nitroprodukt krystallisiert in weißen Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 74°.

- I. 3·592 mg Substanz lieferten 3·340 mg CO₂ und 0·46 mg H₂O.
 II. 3·559 mg " " 0·130 cm³ N bei 732 mm Druck und 17°.
 III. 3·671 mg " " 2·048 mg Hal.
 IV. 0·1274 g " " nach Zeisel 0·0918 g AgJ.
 V. 0·2267 g " " " 0·1618 g AgJ.
- Gef.: I. 25·36% C, 1·43% H; II. 4·14% N; III. 55·79% Hal.; IV. 9·52% OCH₃; V. 9·43% OCH₃.
 Ber. für C₇H₃NCl₃BrO₃: 25·06% C, 0·90% H, 4·18% N, 55·55% Hal. 9·25% OCH₃.

Trichlorbromnitrophenol (1-Oxy-2, 4, 6-Trichlor-3-Brom-5-Nitrobenzol).

Man entmethyliert das Trichlorbromnitroanisol in der üblichen Weise durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure. Doch ist es hier nötig, 2½ Stunden zu erhitzen. Man reinigt durch Lösen des Rohproduktes in Kalilauge und Ausfällen mit Schwefelsäure. Die Substanz krystallisiert in blättrigen, bisweilen körnigen Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 131°.

¹ S. p. 348.

- I. 20·82 mg Substanz lieferten 17·08 mg CO₂ und 0·925 mg H₂O.
 II. 3·844 mg » » 0·143 cm³ N bei 745 mm Druck und 16°.
 III. 5·595 mg » » 0·25 cm³ N » 720 mm » » 20°.
 IV. 3·472 mg » » 2·003 mg Hal.

Gef.: I. 22·38% C, 0·5% H; II. 4·31% N; III. 4·93% N; IV. 57·69% Hal.

Ber. für C₆HNBrCl₃O₃: 22·41% C, 0·31% H, 4·36% N, 57·97% Hal.

2-Chlor-4, 6-Dibromphenol.

Eine Lösung von 45 g Kaliumbromid in 130 cm³ Wasser wird in einer Stöpselflasche mit 16 cm³ Brom (2 Mole) versetzt. Das Brom geht beim Umschwenken sofort in Lösung. Man fügt die so bereitete Bromlösung in kleinen Anteilen unter Umschütteln zu der in einer anderen Flasche befindlichen Suspension von 20 g (1 Mol) *o*-Chlorphenol in 400 cm³ Wasser. Man erhält dabei eine weiße, lockere Ausscheidung des 2-Chlor-4, 6-Dibromphenols. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht gut mit Wasser nach. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, dünne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 76° (korr.).

Garzino¹ beschreibt die Darstellung der gleichen Verbindung durch Einleiten von Chlorgas in das geschmolzene 2, 4-Dibromphenol.

2-Chlor-4, 6-Dibromanisol.

Das rohe Dibrom-*o*-Chlorphenol wird in alkalischer Lösung mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche methyliert. Schon nach einigen Minuten fällt der Methyläther krystallinisch aus. Man bringt das Gemisch in einen weithalsigen Kolben und erhitzt zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückflußkühlung 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad, wobei zu beachten ist, daß die über dem geschmolzenen Anisol stehende Flüssigkeit nach beendeter Erhitzung stark alkalisch reagieren muß. Sonst muß überschüssige Kalilauge zugesetzt werden. Nach dem Erkalten wird das unterdessen erstarrte Anisol abgesaugt, mit Wasser in der Reibschale verrieben, gut nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Dann unterwirft man es aus einem Fraktionierkölbchen mit tief angesetztem Rohr der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Die Substanz geht bei 759 mm nahezu ohne Verlauf zwischen 269 bis 272° (unkorr.) unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage zu einem schneeweißen Krystallkuchen. Durch Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol erhält man das reine Anisol vom Schmelzpunkt 75°.

¹ A. a. O.

- I. 0·237 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1813 g AgJ.
 II. 0·1982 g „ „ „ 0·1509 g AgJ.

Gef.: I. 10·11% OCH_3 ; II. 10·06% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{ClO}$: 10·33% OCH_3 .

Über die Krystallform dieser Substanz teilt Herr Doktor C. Hlawatsch folgendes mit:

Aus alkoholischer Lösung erhält man bei langsamem Abkühlen oder Verdunsten einige Zentimeter lange dünne, farblose Nadeln, welche in ihren Winkeln fast innerhalb der Fehlergrenzen mit dem 2,4,6-Tribromanisol übereinstimmen. (Vgl. Kohn und Fink, Monatshefte für Chemie, 44, 1923, p. 193; Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, II b, 132, 1923, p. 179.

Beobachtet wurden folgende Flächen a (001), c ($\bar{1}01$), r (101), s (100), g ($\bar{1}02$), h (103), q (011) und o (121). Flächenbenennung nach Jäger.

Letztere beiden Flächen waren meist ungleichmäßig entwickelt, so daß an einem Ende des Krystalls von diesen beiden Flächen nur je eine größer oder allein entwickelt war, und zwar bald q , bald o größer. (Vgl. Fig. 1.) Die Fläche h ist stets nur mit je einer Fläche beobachtet.

Es ist mithin wahrscheinlich, daß auch diese Verbindung der domatischen Klasse des monoklinen Systems angehört. An beiden Enden entwickelte Krystalle wurden nicht beobachtet. Spaltbarkeit ist vorhanden nach b (010) vollkommen, nach c ($\bar{1}01$) und s (100) etwas minder vollkommen, nach a (001) deutlich. Die optischen Verhältnisse wie bei den übrigen Gliedern der Verbindungsreihe: α in der Längsrichtung, ebenso die Achsenebene, auf einer Spaltfläche steht eine stumpfe Bissektrix fast senkrecht. Doppelbrechung mittelstark.

Aus den an zehn Krystallen vorgenommenen Messungen, welche, wie die übrigen, später im Zusammenhange veröffentlicht werden sollen, ergaben sich folgende Elemente: $a:b:c = 2\cdot04550:1:3\cdot20184$, $\beta = 92^\circ 35' 20''$.

Die Dichte wurde mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung zu 2·213 bestimmt, daraus berechnet sich bei dem Molekulargewicht 300·45 (Landolt-Börnstein'sche Tabelle, 2. Aufl. 0 = 16). Das Mol. Vol. 135·77 und die Top. Parameter $\chi = 5\cdot621$, $\varphi = 2\cdot748$, $w = 8\cdot799$.

Es scheint mithin die Cl-Verbindung mit der Bromverbindung vollkommen isomorph zu sein, so daß die Stellung des Cl, gegen die Bromatome ohne Einfluß ist. Die Spaltbarkeit scheint bei den einzelnen Gliedern graduell verschieden zu sein, so daß bald a , bald c , bald r , bald s eine bessere zeigt. Auch die Spaltbarkeit nach b , die bei allen Gliedern mindestens angedeutet ist, ist verschieden vollkommen.

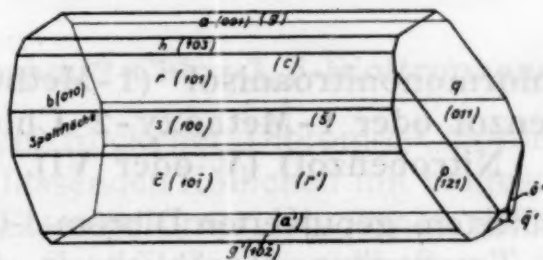


Fig. 1.

2-Chlor-4,6-Dibromanisol.

Herr Dr. Hlawatsch hatte auch die Güte, die Krystallform des 2,4,6-Trichloranisols zu untersuchen und teilt darüber mit:

Aus Alkohol auskrystallisiert:

Farblose, lange Nadeln, in der Längsrichtung liegt a , durch die jeweils horizontal liegende breitere Fläche sieht man entweder die optische Normale oder eine stumpfe Bisektrix, die spitze Bisektrix konnte leider nicht beobachtet werden, sie liegt in der Längsrichtung und dürfte einen nicht sehr kleinen Achsenwinkel aufweisen.

Aus dem Schmelzflusse erhält man Krystalle von analoger Orientierung, sie enden dann meist in Spitzen von variablem Winkel.

Die Messungen der aus Alkohol zuerst durch Abkühlen, dann durch langsames Verdunsten ausgeschiedenen Krystalle ergab deren Verwandtschaft mit Tribromanisol gleicher Stellung und den Zwischensubstitutionsprodukten von Brom und Jodanisol, also monokline, nach der Orthodomenzone gestreckte Krystalle, mit den Orthodomen a (001), c ($\bar{1}01$), g ($\bar{1}02$), r (101) und s (100), an den Enden der b -Achse waren bei den durch Verdunsten ausgeschiedenen Krystallen die Flächen q (011) und o (121) entwickelt; die durch Erkalten gebildeten zeigten schlecht ausgebildet meist nur die Fläche b (010) als Endung. Die eingehendere Veröffentlichung der Messungen erfolgt später im Zusammenhange mit anderen Gliedern derselben Reihe. Die Krystallklasse scheint die monoklin domatische zu sein, da q und o häufig an einem Ende nur mit einer Fläche ausgebildet sind. Es ist also die niedrigere Symmetrie auch für das Tribromanisol anzunehmen und nicht auf die Jodverbindungen beschränkt, wie Verfasser früher annahm.

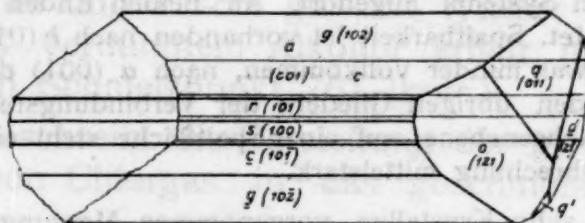


Fig. 2.

2, 4, 6-Trichloranisol.

Das Achsenverhältnis ist $a:b:c$ 2·01105:1:3·19471 $\beta = 92^\circ 58' 25''$.

D (mittels Thoulet'scher Lösung bestimmt: 1·640 Mol.-Gew. 211·41, daraus Mol.-Vol. 128·91, daraus berechnen sich die topischen Parameter

$$\chi:\psi:\omega \text{ 5·4671:2·7186:8·6850.}$$

Spaltbarkeit ist vollkommen nach r (101), etwas weniger gut nach a (001), durch Quergliederung noch angedeutet b (010), es war darum nicht möglich, die spitze Bisektrix zu beobachten.

Die Ausbildung des Krystalls zeigt Fig. 2, das linke Ende ist als Bruchfläche gedacht.

4, 6-Dibrom-2-Chlormononitroanisol (1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-3-Nitrobenzol oder 1-Methoxy-2-Chlor-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol) (V oder VI).

6 g des destillierten, gepulverten Dibrom-*o*-Chloranisols werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in 50 cm³ rauchende Salpetersäure eingetragen. Ist alles in Lösung gegangen, so wird die rot gefärbte Flüssigkeit auf Eis gegossen. Zur Vervollständigung der Fällung wird mit Kochsalz versetzt. Der entstandene fleckige Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 73°.

- I. 3.88 mg Substanz lieferten 0.127 cm³ N bei 730 mm Druck und 17°.
 II. 0.2768 g » » nach Zeisel 0.1892 g AgJ.

Gef.: I. 3.70% N; II. 9.03% OCH₃.

Ber. für C₇H₄NBr₂ClO₃: 4.05% N; 8.98% OCH₃.

4, 6-Dibrom-2-Chlor-3, 5-Dinitroanisol.

13 g destilliertes, gepulvertes Dibrom-*o*-Chloranisol werden bei gewöhnlicher Temperatur in 130 cm³ rauchender Salpetersäure, die sich in einem 500 cm³ fassenden weithalsigen Kolben befindet, langsam eingetragen. Nach kurzer Zeit hat sich alles mit hellroter Farbe klar gelöst. Sollte sich das Gemisch erwärmen, so kühlt man durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser. Dann trägt man unter Kühlung 70 bis 80 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig in Mengen von je zirka 20 cm³ in die Lösung ein. Vor dem jeweiligen Zufügen einer weiteren Menge muß sich das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Nach dem Eintragen von zirka 60 cm³ Schwefelsäure trübt sich die Lösung, und es beginnen sich feine Krystallnadeln auszuscheiden. Man fügt den Rest der Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Dann gießt man unter ständigem Umrühren auf Eis. Man läßt den Niederschlag absitzen, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Dinitroanisol in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°.

- I. 20.395 g Substanz lieferten 15.995 mg CO₂ und 1.70 mg H₂O.
 II. 4.680 mg » » 0.286 cm³ N bei 730 mm Druck und 16°.
 III. 7.485 mg » » 0.50 cm³ N » 720 mm » » 20°.
 IV. 3.548 mg » » 1.794 mg Hal.
 V. 0.376 g » » nach Zeisel 0.2121 g AgJ.
- Gef.: I. 21.40% C, 0.93% H; II. 6.93% N; III. 7.37% N; IV. 50.56% Hal.;
 V. 7.46% OCH₃.

Ber. für C₇H₃N₂Br₂ClO₅: 21.53% C, 0.77% H, 7.18% N, 50.03% Hal.,
 7.94% OCH₃.

4, 6-Dibrom-2-Chlor-3, 5-Dinitrophenol (VII).

5 g des reinen, trockenen Dibrom-*o*-Chlordinitroanisols werden in einem 100 cm³ fassenden Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 20 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann durch den Kühler, dessen Schliff man vorteilhaft mit sirupöser Phosphorsäure dichtet, 5 cm³ rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt. Man kocht nun auf dem Drahtnetz 1½ Stunden, während welcher Zeit noch zweimal je 5 cm³ Bromwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 300 bis 400 cm³ Wasser, saugt den krystallinen Niederschlag ab, löst in möglichst wenig Lauge unter Erwärmen, filtriert, säuert das Filtrat mit verdünnter

Schwefelsäure an und saugt das Dinitroprodukt ab. Das Dibrom-*o*-Chlordinitrophenol krystallisiert aus Alkohol in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 180 bis 181°.

- I. 20·100 mg Substanz lieferten 14·085 mg CO₂ und 2·54 mg H₂O.
 II. 3·812 mg „ „ 2·650 mg CO₂ und 0·38 mg H₂O.
 III. 6·335 mg „ „ 0·412 cm³ N bei 720 mm Druck und 19°.
 IV. 3·558 mg „ „ 1·826 mg Hal.

Gef.: I. 19·12% C, 0·14% H; II. 18·97% C, 0·11% H; III. 7·2% N;
 IV. 51·32% Hal.

Ber. für C₆HN₂Br₂ClO₅: 19·14% C, 0·26% H, 7·44% N, 51·89% Hal.

4, 6-Dijod-2-Chlorphenol.

Man löst 3·5 g Ätznatron in 31 cm³ Wasser, fügt dann 5 g *o*-Chlorphenol (Kahlbaum) dazu und verdünnt nach erfolgter Lösung auf 200 cm³. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 20 g Jodkalium in 15 cm³ Wasser her und trägt 20 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 100 cm³ und versetzt die alkalische Chlorphenollösung unter stetem Umschwenken in mehreren Anteilen mit der Jodjodkaliumlösung. Man läßt 5 Minuten stehen, versetzt das Reaktionsgemisch mit überschüssiger wässriger, schwefliger Säure, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, mit Wasser aus und krystallisiert das rohe Dijod-*o*-Chlorphenol aus Alkohol um. Die Substanz krystallisiert in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Ausbeute aus 10 g *o*-Chlorphenol 25 g Dijod-*o*-Chlorphenol.

- I. 0·1587 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1955 g AgJ.
 II. 0·1292 g „ „ „ „ „ 0·1606 g AgJ.

Gef.: I. 66·59% J; II. 67·19% J.

Ber. für C₆H₃J₂ClO: 66·74% J.

4, 6-Dijod-2-Chloranisol.

Man löst das rohe Dijod-Chlorphenol in Kalilauge und methyliert es durch Schütteln mit Dimethylsulfat in der üblichen Weise. Da die Reaktion unter Erwärmung vor sich geht, muß unter der Wasserleitung gut gekühlt werden. Das Methylierungsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° erhalten.

- I. 0·2984 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·3558 g AgJ.
 II. 0·1914 g „ „ „ Zeisel 0·1095 g AgJ.

Gef.: I. 64·45% J; II. 7·56% OCH₃.

Ber. für C₇H₅J₂ClO: 64·36% J; 7·87% OCH₃.

Über die Krystallform dieser Substanz teilt Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit:

Aus Alkohol erhält man auch aus wenig übersättigten Lösungen (durch Abgießen von der ersten Krystallausscheidung nach dem Abkühlen entstanden) sehr dünne, etwas spießige Krystalle, welche selten eine ungefähr senkrecht auf die Längsrichtung stehende Endfläche, meist schlecht reflektierend, beobachten ließen.

Die Auslöschungsrichtung a liegt parallel der Längsrichtung, wenig geneigt gegen die Normale einer Fläche der Längszone, und zwar in der zu derselben senkrechten Ebene (Symmetrieebene) steht die optische Normale; ungefähr senkrecht zu dieser Fläche scheint eine Spaltbarkeit zu gehen. Infolge der Dünne der Krystalle war eine Identifikation dieser Flächen mit den gemessenen nicht möglich, da die Flächen in der Breitenentwicklung abwechselten oder wenig verschieden waren.

Faßt man die Krystalle als monoklin auf, wie es die optischen Verhältnisse andeuten, so entspricht die Längszone den Orthodomen. Da die Endfläche, wenn sie überhaupt beobachtet wurde, aber nie genau im Zonenpol lag, sondern 1 bis 3° davon entfernt, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Krystalle in Wirklichkeit triklin sind. Zur Berechnung des Achsenverhältnisses $c:a=p_0=1.70416$ wurde die monokline Auffassung angenommen. Beobachtet wurden die Flächen a (100), c (001), d ($\bar{1}01$), j (104), k (108) und b (010).

Eine Ähnlichkeit ist entschieden vorhanden sowohl mit der 2 Cl, 4, 6 Br als mit der 2, 6 J 4 Cl-Verbindung. Doch liegt die Fläche mit der Poldistanz von etwa 58.5° bei der Jodverbindung im stumpfen Winkel, bei der Br-Verbindung im spitzen.

Hingegen tritt eine gewisse Winkelähnlichkeit der Orthodomenzone der Orthoverbindung mit der Prismenzone der Paraverbindung hervor $(010):(210)=65^\circ, 22.5'$ gegen $(100):(104)=64^\circ 06'$ bei der ersteren. Es ist also entschieden eine Stellungsisomerie zu beobachten, wenn von zwei analogen Verbindungen, die untereinander krystallographische Verwandtschaft zeigen, ein Austausch einzelner (Halogen-)Atome stattfindet. Die auffallende Verschiedenheit in der Lage der Basis zum übrigen Komplex bei der Jod- und bei der gleichgestellten Br-Verbindung bedarf noch einer Aufklärung, die erst erfolgen kann, wenn es gelungen sein wird, bei der Jodverbindung prismatische Flächen zu beobachten. Zwillingsbildung nach einer Orthodomenfläche, anscheinend (100) wurde optisch erkannt, bei der Messung ergaben sich ebenfalls Andeutungen hierfür, welche aber nicht die Lage der Basis anders anzunehmen gestatteten.

Dibrom-*o*-Chlorphenolbrom (Tribromchlorzyklohexadiënon) (VIII).

20 g *o*-Chlorphenol werden in einer Flasche, die zirka 6 l faßt und zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, unter Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf bereitet man sich durch Eingießen von 70 cm³ Brom (zirka 9 Mole) in eine Lösung von 200 g Bromkalium in 500 cm³ Wasser eine Brombromkaliumlösung, die man auf einmal zur Chlorphenollösung zufügt. Anfangs fällt weißes Dibromchlorphenol aus, das durch die Aufnahme des dritten Bromatoms mit der Zeit sich in das gelbe Ketobromid umwandelt. Da durch überschüssiges Brom die Farbe des Niederschlages verdeckt ist, nimmt man zu ihrer Feststellung etwas Substanz mit einem Glasstabe heraus und prüft, ob sie auch nach dem Abdunsten des Broms gelb bleibt. Es genügt meist, wenn man die Flasche unter Umschütteln 5 bis 6 Tage stehen läßt. Man saugt das Ketobromid ab, wäscht, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist, und trocknet das dunkelgelbe Produkt auf einem Tonteller an der Luft. Eine Probe der trockenen Substanz zersetzt sich beim Erhitzen in der Eprouvete unter Abspaltung von Bromdämpfen.

Umlagerung des Dibromchlorphenolbroms (VIII) zum Tribrom-*o*-Chlorphenol (vermutlich einem Gemisch von IX und X).

Das auf dem Tonteller an der Luft getrocknete Ketobromid wird in einen weithalsigen Kolben gebracht, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetze unter ständigem Rühren so lange erhitzt, bis die Substanz gerade zu einem gelben Öle zusammengeschmolzen ist. Freies Brom darf dabei nicht entweichen. Man läßt dann erkalten, gießt die überstehende Schwefelsäure, die sich während der Reaktion zuerst grün und dann immer dunkler gefärbt hat, in kaltes Wasser ab, verreibt das inzwischen zu einem harten Kuchen erstarrte Umlagerungsprodukt unter Zusatz von Wasser in der Reibschale, wäscht mehrmals mit Wasser nach, löst dann in möglichst wenig heißem Alkohol auf und gießt die alkoholische Lösung unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Man saugt die Fällung ab, löst in 20%iger Lauge, verdünnt stark mit Wasser, gießt durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so behandelte abgesaugte Reaktionsprodukt ist noch immer stark verunreinigt. Man krystallisiert schließlich mehrmals aus Alkohol um. Filz dünner, wolliger Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

20·895 mg Substanz lieferten 14·730 mg CO₂ und 1·51 mg H₂O.

Gef.: 19·23% C, 0·80% H.

Ber. für C₆H₂Br₃ClO: 19·72% C, 0·55% H.

Der Methyläther siedet bei 320 bis 325° (unkorr.) unter einem Druck von 757 mm. Nadeln vom Fp. 87°. Die Analysen ergaben:

I. 20·925 mg Substanz lieferten 16·7 mg CO₂ und 2·39 mg H₂O.

II. 3·220 mg » » 2·348 mg Hal.

III. 0·2249 g » » nach Zeisel 0·1425 g AgJ.

IV. 0·239 g » » » 0·1489 g AgJ.

Gef.: I. 21·77% C, 1·28% H; II. 72·92% Hal.; III. 8·37% OCH₃; IV. 8·23% OCH₃.

Ber. für C₇H₄Br₃ClO: 22·16% C, 1·06% H, 72·56% Hal., 8·18% OCH₃.

Oxydation des Ketobromids (VIII) mit Salpetersäure zum 2-Chlor-6-Bromchinon (XII).

20 g des rohen Ketobromids trägt man in Anteilen in 100 cm³ rauchender Salpetersäure ein und schüttelt so lange, bis alles gelöst ist. Dann gießt man auf Eis und läßt den Niederschlag absitzen. Man saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Unter dem Mikroskop sieht man goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 113 bis 114°.

3·561 mg Substanz lieferten 1·867 mg Hal.

Gef.: 52·43% Hal.

Ber. für C₆H₂O₂ClBr: 52·11% Hal.

Über das bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol entstehende Dibrom-*o*-kresol

XXVII. Mitteilung über Bromphenole

Von

Moritz Kohn und Fanny Rabinowitsch

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1927)

In einer von M. Kohn und M. Jawetz¹ im Jahre 1924 veröffentlichten Arbeit ist gezeigt worden, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol ein bei 98 bis 101° schmelzendes und bei 285 bis 287° unzersetzt siedendes Dibrom-*o*-kresol entsteht.

M. Kohn und M. Jawetz hatten das von ihnen aufgefundene neue Dibrom-*o*-kresol als das 1-Methyl-2-Oxy-4,6-dibrombenzol (I.) aufgefaßt, also beide Bromatome in den *m*-Stellungen zum Hydroxyl angenommen. Dies war jedoch ein bloßer Analogieschluß, der sich auf das von M. Kohn und A. Fink² untersuchte Verhalten des Pentabromphenols zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol stützt; in letzterem Falle entsteht durch Austausch der in den Stellungen zwei, vier und sechs sitzenden Halogenatome gegen Wasserstoff das *m,m*-Dibromphenol.

M. Kohn und M. Weißberg³ hatten bereits berichtet, daß das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz bei der Nitrierung mit kalter, rauchender Salpetersäure ein Dinitroprodukt gibt und letzteres als das 1-Methyl-2-oxy-, 4,6-dibrom-3,5-dinitrobenzol aufgefaßt.

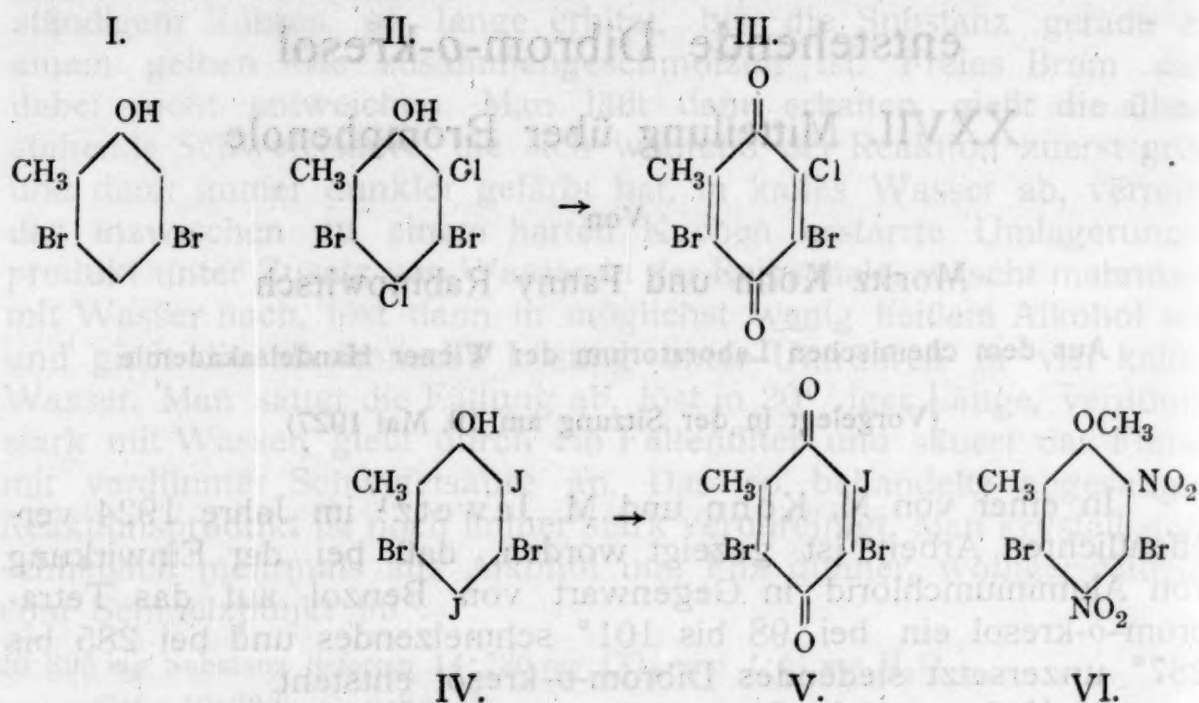
Daß die Auffassung von M. Kohn und M. Jawetz richtig ist, geht auch aus den folgenden Ergebnissen hervor: Wir haben festgestellt, daß das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz sehr leicht zwei weitere Halogenatome aufnimmt. Der Eintritt der beiden neuen Halogenatome in der Kälte und sogar in verdünnten Lösungen ist sicherlich nur möglich, wenn diese Halogenatome die Ortho- und Parastellungen zum Hydroxyl aufsuchen. Ein Eintritt vom Halogen in die Metastellung zum Hydroxyl

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 204 u. f. (1924).

² „ „ „ 44, 171 u. f. (1923).

³ „ „ „ 45, 295 (1924).

in der Kälte ist bisher noch niemals beobachtet worden. Beim Einleiten von zwei Molen mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases in eine Eisessiglösung des Dibrom-*o*-kresols von M. Kohn und M. Jawetz resultiert glatt ein Dibromdichlor-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3,5-dichlorbenzol (II.).



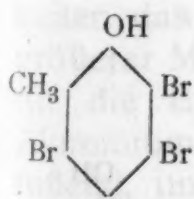
Bei einem anderen Dibrom-*o*-kresol könnten unmöglich in einer kalten Eisessiglösung zwei Atome Chlor aufgenommen werden. Daß das genannte Dibromdichlor-*o*-kresol wirklich das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3,5-dichlorbenzol (II.) ist, zeigt auch sein Verhalten bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure. Man bekommt ein Dibrommonochlortoluchinon, das 1-Methyl-4,6-dibrom-3-chlor-2,5-benzochinon (III.), dessen Analyse Zahlen geliefert hat, die mit den berechneten übereinstimmen.

Aber auch zwei Atome Jod nimmt das Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz in verdünnter alkalischer Lösung glatt auf. Es kann hier zweifellos nur das 1-Methyl-2-oxy-4,6-Dibrom-3,5-dijodbenzol (IV.) entstehen. Eine wertvolle Bestätigung für die Richtigkeit der Formel IV und damit auch für die Richtigkeit der Formel I bietet überdies noch das Verhalten unseres Dibromdijod-*o*-kresols gegenüber rauchender Salpetersäure. Man erhält ein neues, prächtig dunkelorange-rotes, Dibrommonojodtoluchinon, das 1-Methyl-3-jod-4,6-dibrom-2,5-benzochinon (V.) vom Schmelzpunkt 216 bis 217°. Die Bildung dieses Chinons ist nur möglich geworden, indem das zum Hydroxyl *p*-ständige Jodatome bei der Oxydation eliminiert und durch Sauerstoff ersetzt wurde. Auch das Verhalten des von uns aus dem Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz durch Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat erhaltenen flüssigen, unter Atmosphärendruck unzerstört siedenden Methyläthers, des 1-Methyl-2-Methoxy-4,6-dibrombenzols, gegenüber einem Gemisch von rauchender Salpetersäure

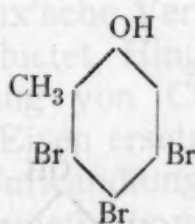
und konzentrierter Schwefelsäure, wobei der Eintritt zweier Nitrogruppen erfolgt, ist in vollem Einklange mit den voranstehenden Darlegungen. Der Nitroäther ist demnach das 1-Methyl-2-methoxy-4,6-dibrom-3,5-dinitrobenzol (VI.). Durch Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig waren wir in der Lage, eine Entmethylierung des Dibromdinitrokresolmethyläthers (VI.) zum Dibromdinitro-*o*-kresol, dem 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3,5-dinitrobenzol, vorzunehmen. Das gleiche Dibromdinitro-*o*-kresol ist bereits früher (auf S. 361) erwähnt worden. M. Kohn und M. Weißberg¹ geben für ihr durch Nitrierung des Dibrom-*o*-kresols (I.) gewonnenes Dibromdinitro-*o*-kresol den Schmelzpunkt von 135° an. Unser Dibromdinitro-*o*-kresol schmilzt hingegen bei 165°. Um diese Unstimmigkeit aufzuklären, haben wir nach den Angaben von M. Kohn und M. Weißberg die Nitrierung des Dibrom-*o*-kresols von M. Kohn und M. Jawetz vorgenommen. Das Ergebnis dieser Nitrierung deckt sich völlig mit den Angaben von M. Kohn und M. Weißberg, da auch wir einen Nitrokörper von dem von M. Kohn und M. Weißberg angegebenen Schmelzpunkt (135°) sofort erhalten konnten.

Auch der Stickstoffgehalt des von uns nach den Kohn-Weißberg'schen Angaben bereiteten Produktes ist der gleiche wie der ihres Präparates. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Kohn-Weißberg'sche Nitrierungsvorschrift nur zu einem nicht ganz reinen Produkte führt. Das reine Dibromdinitro-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3,5-dinitrobenzol, ist durch starke Nitrierung des Methyläthers mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und darauffolgende Entmethylierung des Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläthers (VI.) gewinnbar.

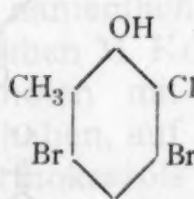
M. Kohn und G. Soltesz² haben seinerzeit über die Bromierung des von M. Kohn und M. Jawetz beschriebenen Dibrom-*o*-kresols, für welches nunmehr die Struktur des 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrombenzols (I.) definitiv festgelegt ist, berichtet. Sie erhielten durch vorsichtiges Bromieren mit einem Mole Brom in Eisessiglösung ein neues Tribrom-*o*-kresol, welches auf Grund seiner Bildung entweder das 1-Methyl-2-oxy-3,4,6-tribrombenzol (VII.)



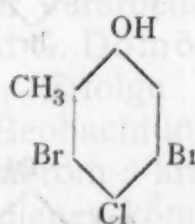
VII.



VIII.



IX.



X.

oder das 1-Methyl-2-Oxy-4,5,6-Tribrombenzol (VIII.) sein kann.

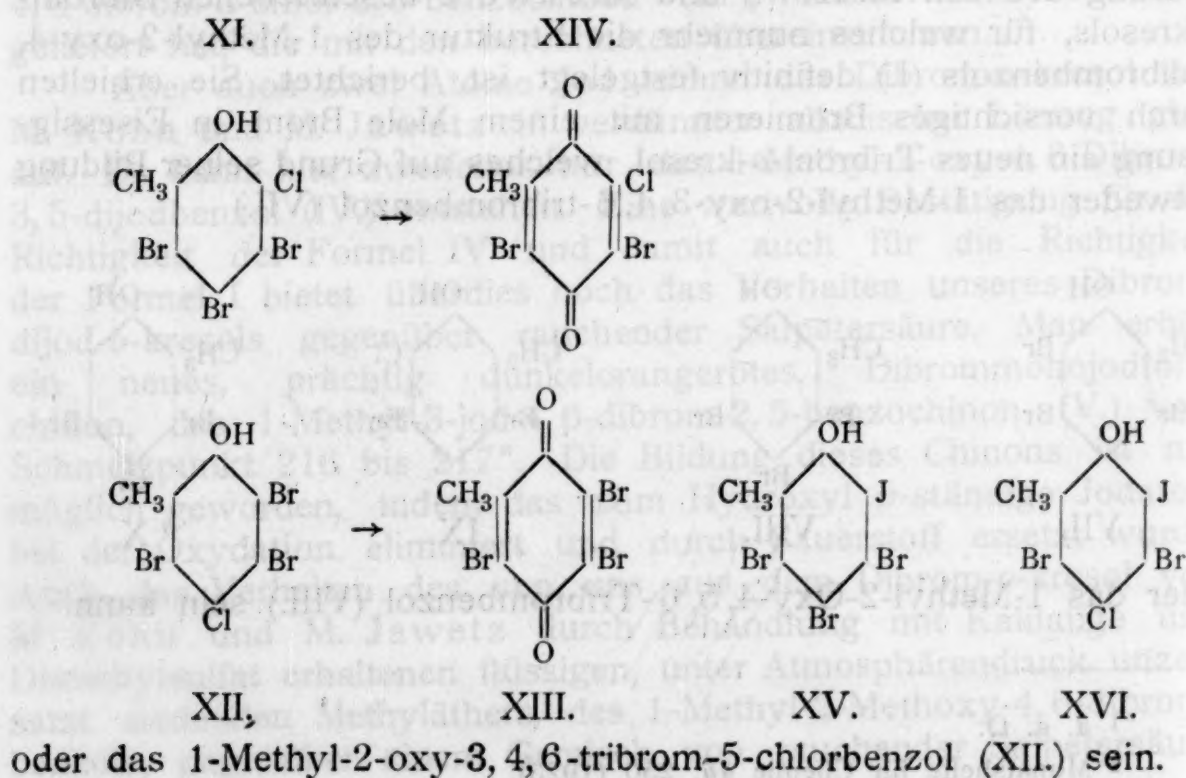
¹ a. a. O.

² Monatshefte für Chemie 46, 250 (1925).

Da in der XVI. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und G. Soltesz einwandfrei nachgewiesen werden konnte, daß bei der vorsichtigen Bromierung des 3,5-Dibromphenols (1-Oxy-3,5-dibrombenzols) das 1-Oxy-3,4,5-Tribrombenzol entsteht, indem das dritte Bromatom in die *p*-Stellung zu Hydroxyl tritt, haben M. Kohn und G. Soltesz in ihrem Tribrom-*o*-kresol ebenfalls das dritte Bromatom in der *p*-Stellung zum Hydroxyl angenommen, ihm demnach die Struktur des 1-Methyl-2-oxy-4,5,6-Tribrombenzols (VIII) zugeschrieben.

Wir haben die vorsichtige Chlorierung des Dibrom-*o*-kresols (I.) von M. Kohn und M. Jawetz untersucht. Wir haben zu diesem Zwecke auf ein Mol Dibrom-*o*-kresol in essigsaurer Lösung etwas weniger wie ein Mol mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases unter Kühlung einwirken lassen. Beim Eingießen des Gemisches in kaltes Wasser fällt eine ölige Substanz aus, die erst nach längerer Zeit fest wird. Diese Substanz ist, wie die vollständige Analyse des umkrystallisierten Präparates lehrt, ein Dibrommonochlor-*o*-kresol, das auf Grund seiner Bildung das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-3-chlorbenzol (IX.) oder das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-5-chlorbenzol (X.) sein kann. Von vornherein muß es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Chlorierung hier ebenso erfolgt ist wie die Bromierung des *m-m*-Dibromphenols. Man müßte daher das Chlorierungsprodukt als das 1-Methyl-2-oxy-4,6-dibrom-5-chlorbenzol (X.) ansehen.

Das neue Dibrommonochlor-*o*-kresol nimmt beim Übergießen mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung glatt ein weiteres Bromatom auf und man erhält ein Tribrommonochlor-*o*-kresol vom Schmelzpunkte 197° bis 198°. Letzteres kann entweder das 1-Methyl-2-oxy-4,5,6-tribrom-3-Chlorbenzol (XI.)



Für die Frage nach der Struktur des Tribrommonochlor-*o*-kresols (XI. oder XII.) ist sein Verhalten rauchender Salpetersäure gegenüber entscheidend. Durch letztere wird das Tribrommonochlor-*o*-kresol zu einem Chinon oxydiert. Aus XII. sollte das Tribromtoluchinon (XIII.) aus XI. ein Dibrommonochlortoluchinon, das 1-Methyl-3-chlor-4, 6-dibrom-2, 5-benzochinon (XIV.) hervorgehen.

Tatsächlich erhält man ein Chinon vom Schmelzpunkte 232° , dessen vollständige Analysen für das Tribromtoluchinon stimmende Werte geben. Damit erscheint bewiesen, daß in unserem Tribromchlor-*o*-kresol das Chloratom in der *p*-Stellung zum Hydroxyl (XII.) steht, da sonst niemals bei der Oxydation das Tribromtoluchinon sich hätte bilden können.

Da nach diesem Ergebnis für das Dibromchlor-*o*-kresol die Struktur X. festgelegt ist, wird es kaum mehr zweifelhaft erscheinen, daß das Tribrom-*o*-kresol von M. Kohn und G. Soltesz das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzol (VIII.) ist. Letzteres ist mit Jod in alkalischer Lösung ohne weiteres jodierbar. Es tritt ein Jodatomein und man erhält ein Tribromjod-*o* kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrom-3-jodbenzol (XV.).

Auch ein Atom Chlor nimmt das Tribrom-*o*-kresol von M. Kohn und G. Soltesz leicht auf. Wenn man in einer Eisessiglösung mit einem Mol Chlor chloriert, so bekommt man ein neues Tribromchlor-*o*-kresol vom Schmelzpunkt 209 bis 211° , das 1-Methyl-2-oxy-3-chlor-4, 5, 6-tribrombenzol. (XI.)

Aus dem Dibrommonochlor-*o*-kresol (X.) wurde durch Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung ohne weiteres ein Dibromchlorjod-*o*-kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-5-chlor-3-jodbenzol (XVI.) vom Schmelzpunkt 169 bis 170° erhalten.

Darstellung des Tetrabrom-*o*-kresols aus *o*-Kresol durch Bromieren in Gegenwart von Eisen als Katalysator.

M. Kohn und M. Jawetz haben für die Bromierung des *o*-Kresols zum Tetrabrom-*o*-kresol das Verfahren von Bodroux,¹ bei dem Aluminium als Katalysator verwendet wird, benutzt. M. Kohn und G. Dömötör² haben dargelegt, welche Schwierigkeiten das Bodroux'sche Verfahren, namentlich bei der Verarbeitung größerer Mengen, bietet. Hingegen haben M. Kohn und G. Dömötör für die Bromierung von Chlorphenolen mit bestem Erfolge das Aluminium durch Eisen ersetzt. Wir haben, auf diesen Beobachtungen fußend, uns zur Umwandlung des Orthokresols in Tetrabrom-*o*-kresol ebenfalls der Eisenmethode mit dem besten Erfolge bedienen können. Man arbeitet in der folgenden Weise:

50 g frisch destillierten *o*-Kresols bringt man in eine trockene, geräumige Porzellanschale, fügt 2 Mole Brom in kleinen Anteilen hinzu, wobei das Dibrom-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrombenzol) unter starker Bromwasserstoffentwicklung

¹ Comptes rendues, 126; 1283.

² Monatshefte für Chemie, 47; 207 ff.

unter Erwärmung sich bildet. Um ein Herumspritzen zu vermeiden, muß das Brom sehr langsam dazugegeben werden. Man bestreicht die Ränder der Schale ununterbrochen, da der entweichende Bromwasserstoff hygroskopisch ist und die Wasseranziehung die weitere Bromierung stört, mit schwach leuchtender Gasflamme. Sind 2 Mole Brom eingetragen, so gibt man eine Messerspitze feinsten Eisenpulvers hinzu, bringt den Inhalt der Schale durch vorsichtiges Erhitzen auf etwas erhöhte Temperatur und fügt nun die dreifache der theoretisch erforderlichen Menge Brom (6 Mole) allmählich hinzu, wobei unter Ausstoßung von dichten Wolken von Bromwasserstoff und Bromdämpfen die Reaktion verläuft. Sollte die Reaktion ausbleiben, so fügt man noch etwas Eisenpulver hinzu und erhitzt den Inhalt der Schale so lange, bis die Bromierung einsetzt. Man verjagt einen großen Teil des überschüssigen Broms durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Drahtnetze. Sodann wird die Schale auf ein siedendes Wasserbad gestellt, um weitere Anteile des Broms zu verjagen. Der hinterbliebene Kuchen wird mit roher verdünnter Salzsäure (1:1) übergossen und unter Umrühren digeriert, bis er sich von der Wand ablöst. Man läßt erkalten, verreibt den Kuchen samt der Salzsäure in einer großen Reibschale, bringt das Gemisch in die Abdampfschale zurück, erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Zusatz von frischer verdünnter Salzsäure. Dann fügt man das gleiche Volum Wasser zu, saugt ab und wäscht gut nach. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und darauffolgendem Trocknen im Xylolbade kann schmelzpunktrees Tetrabrom-*o*-kresol erhalten werden. Für die Behandlung mit Aluminiumchlorid und Benzol kann, wie wir uns in einer großen Reihe von Versuchen überzeugt haben, ohne weiteres die mit Wasser ausgewaschene und im Xylolbade getrocknete Substanz verwendet werden.

Darstellung des Dibrom-*o*-kresols (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrombenzols) (I) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol.

M. Kohn und M. Jawetz haben in der IV. Mitteilung über Bromphenole mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol auf das Tetrabrom-*o*-kresol bereits eine dreiviertelstündige Erhitzungsdauer völlig ausreicht. Bei längerer Erhitzungsdauer entstehen niedersiedende Fraktionen, deren Bildung auf den teilweisen Austausch auch der zum Hydroxil *m*-ständigen Bromatome gegen Wasserstoff zurückzuführen ist. Wir können die Beobachtungen von M. Kohn und M. Jawetz vollständig bestätigen.

Dibromdichlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dichlorbenzol). (II.)

Eine Lösung von 20 g Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz in 100 cm³ Eisessig bringt man in eine $\frac{1}{2}$ l-Saugflasche, an deren Ansatz ein Rohr befestigt ist, das zum Abzug führt. Man entwickelt nach Gräbe aus 8.5 g Kaliumpermanganat und 62.13 cm³ Salzsäure ($d = 1.17$) einen Chlorstrom (2 Mole Chlor), der vorteilhaft mit Kohlendioxid verdünnt wird, und leitet ihn in langsamem Tempo in die Kresollösung. Das Reaktionsgefäß wird während der Chlorierung geschüttelt und mit Eis gekühlt. Nachdem die ganze Salzsäure zum Permanganat zugetropft ist, erhitzt man den Chlorgasentwickelungskolben, bis das ganze Chlor entwichen ist, was an der verschwindenden Grünfärbung zu erkennen ist, und leitet nach einiger Zeit Kohlendioxyd durch den Apparat. Nun schüttet man den Inhalt der

Vorlage in Wasser, saugt ab und krystallisiert aus wenig Tetrachlorkohlenstoff um. Unter dem Mikroskop sieht man Prismen mit deutlichen Längsstreifungen. Die Substanz schmilzt bei 196 bis 197°.

- I. 3·58 mg Substanz lieferten 3·24 mg CO₂ und 0·44 mg H₂O;
 II. 3·792 mg » » 2·6 mg Hal.

Gefunden: I. 24·69% C, 1·37% H; II. 68·56% Hal.

Berechnet für C₇H₄Br₂Cl₂O: 25·1% C, 1·2% H, 68·92% Hal.

Dibromchlortoluchinon (1-Methyl-4, 6-dibrom-3-chlor-2, 5-benzochinon). (III.)

Man bringt in einen Kolben, in dem sich 25 cm³ rauchender Salpetersäure befinden, unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln in Anteilen 3 g Dibromdichlor-*o*-kresol. Man schütte die klare Lösung in Eiswasser. Es fällt ein Öl aus, das nach einigem Stehen fest wird. Man saugt ab und krystallisiert aus schwach verdünntem Eisessig. Das Chinon krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 231°.

- I. 3·721 mg Substanz lieferten 3·680 mg CO₂ und 0·37 mg H₂O;
 II. 3·596 mg » » 2·216 mg Hal.

Gefunden: I. 26·98% C, 1·11% H; II. 61·62% Hal.

Berechnet für C₇H₃Br₂ClO₂: 26·73% C, 0·96% H, 62·13% Hal.

Dibromdichlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dichlorbenzol).

8 g Substanz werden in der üblichen Weise durch Schütteln mit 20prozentiger Kalilauge und Dimethylsulfat methyliert, auf dem siedenden Wasserbade 1 Stunde erhitzt; nachher wird abgekühlt, wobei man gut umrühren muß, um die Bildung eines festen Kuchens zu verhindern. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 115 bis 116°.

- I. 3·382 mg Substanz lieferten 3·41 mg CO₂ und 0·55 mg H₂O;
 II. 3·718 mg » » 2·44 mg Hal.;
 III. 0·2317 g » » nach Zeisel 0·1604 g AgJ.

Gefunden: I. 27·51% C, 1·82% H; II. 65·63% Hal.; III. 9·15% OCH₃.

Berechnet für C₈H₆Br₂Cl₂O: 27·53% C, 1·73% H, 66·15% Hal., 8·9% OCH₃.

Dibromdijod-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dijodbenzol). (IV.)

Man löst 3·5 g Ätznatron in 31 cm³ Wasser, fügt dann 10 g Dibrom-*o*-kresol hinzu und verdünnt nach erfolgter Lösung auf 100 cm³. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 22 g Jodkalium in 25 cm³ Wasser her und trägt 20 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 50 cm³ und versetzt die alkalische Dibrom-*o*-kresollösung unter stetem Umschwenken

in mehreren Anteilen mit der Jodjodkaliumlösung. Man erwärmt das Gemisch gelinde, gießt durch ein Faltenfilter und setzt schweflige Säure hinzu. Das Dibromdijod-*o*-kresol wird ausgefällt und krystallisiert aus verdünntem Eisessig in dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 176 bis 177°.

- I. 3·190 mg Substanz lieferten 1·940 mg CO₂ und 0·33 mg H₂O;
 II. 3·638 mg „ „ 2·902 mg Hal.;
 III. 0·2532 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·1830 g AgBr
 und 0·2321 g AgJ.

Gefunden: I. 16·59% C, 1·16% H; II. 79·77% Hal.; III. 30·76% Br, 49·55% J.

Berechnet für C₇H₄J₂Br₂O: 16·23% C, 0·78% H, 79·90% Hal., 30·87% Br, 49·03% J.

Dibromdijodkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dijodbenzol).

Das Dibromjod-*o*-kresol wird in einer Stöpselflasche in drei-prozentiger Lauge gelöst und Dimethylsulfat dazugegeben. Man schüttelt unter guter Kühlung und fügt gegen Ende der Umsetzung 20-prozentige Lauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 1 Stunde erhitzt; sodann wird der Niederschlag abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schwach rosa gefärbte, kurze dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

- I. 0·3538 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·311 g AgJ
 und 0·2462 g AgBr;
 II. 0·1088 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·0528 g AgJ;
 III. 0·2462 g „ „ „ 0·1102 g AgJ.

Gefunden: I. 47·51% J, 29·61% Br; II. 6·41% OCH₃; III. 5·92% OCH₃.

Berechnet für C₈H₆J₂Br₂O: 47·73% J, 30·06% Br, 5·84% OCH₃.

Dibromjodtoluchinon (1-Methyl-4, 6-dibrom-3-jod-2, 5-benzochinon). (V.)

10 g Dibromdijod-*o*-kresol werden in mehreren Anteilen unter guter Kühlung in 60 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Es erfolgt Lösung. Man gießt das Gemisch auf Eis und läßt den ausgefallenen Niederschlag sich absetzen. Man saugt ab, verreibt das Chinon mit verdünnter schwefliger Säure in einer Reibschale, bis das ganze ausgeschiedene Jod entfernt ist. Man saugt neuerlich ab, wäscht mit Wasser gut nach und krystallisiert aus Eisessig um. Die Krystalle erscheinen in der Anhäufung rot, erweisen sich aber unter dem Mikroskop als rotgelbe, flache, blättrige Nadeln vom Schmelzpunkt 216 bis 217°.

Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz ergaben:

- I. 3·804 mg Substanz lieferten 2·895 mg CO₂ und 0·23 mg H₂O;
 II. 0·1466 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·0858 g AgJ
 und 0·1344 g AgBr;
 III. 0·2428 g Substanz lieferten 0·1441 g AgJ und 0·2225 g AgBr.

Gefunden: I. 21·25% C, 0·69% H; II. 31·65% J, 39·02% Br;
 III. 31·63% J, 39% Br.

Berechnet für C₇H₃Br₂JO₂: 20·71% C, 0·74% H, 31·28% J, 39·39% Br.

Dibrom-*o*-kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrombenzol).

Das Dibrom-*o*-kresol wird in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und Lauge 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das alkalische Reaktionsgemisch wird abgekühlt und der Dibromkresolmethyläther, der als Öl ausgefallen ist, mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand geht als farbloses Öl bei 743 mm Druck von 268 bis 272° über.

- I. 0·2339 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1977 g AgJ;
 II. 0·2157 g „ „ „ 0·1787 g AgJ.

Gefunden: I. 11·17% OCH₃; II. 10·95% OCH₃.

Berechnet für C₈H₈Br₂O: 11·09% OCH₃.

Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol). (VI.)

3 g Dibrom-*o*-kresolmethyläther werden unter Eiskühlung in 20 cm³ rauchender Salpetersäure unter stetem Umschwenken eingetragen und die Lösung mit 6 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch stehen, bis sich die Substanz auszuschcheiden beginnt und gießt sodann auf Eis. Es fällt eine gelbe, krystallinische Masse aus. Man saugt ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 111 bis 112°.

- I. 3·948 mg Substanz lieferten 3·769 mg CO₂ und 0·66 mg H₂O;
 II. 3·701 mg „ „ 1·616 mg Hal.;
 III. 0·2659 g „ „ nach Zeisel 0·1717 g AgJ.

Gefunden: I. 26·04% C, 1·87% H; II. 43·66% Hal.; III. 8·53% OCH₃.

Berechnet für C₈H₆N₂Br₂O₅: 25·96% C, 1·64% H, 43·21% Hal., 8·39% OCH₃.

Dibromdinitro-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3, 5-dinitrobenzol).

4 g des reinen, trockenen Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläthers werden in einem 100 cm³ fassendem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 15 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann

durch den Kühler 5 cm^3 rauchende Bromwasserstoffsäure zugefügt. Man kocht nun auf dem Drahtnetz 3 Stunden, während welcher Zeit noch 9 cm^3 Bromwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Dann gießt man den Kolbeninhalt in viel Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach. Das Rohprodukt wird unter Erwärmen in verdünnter Lauge gelöst, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Man saugt wiederum ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig erhält man äußerst dünne, lichtgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 165° .

- I. 3.937 mg Substanz lieferten 3.465 mg CO_2 und 0.42 mg H_2O ;
 II. 2.585 mg „ „ 0.176 cm^3 N bei 736 mm Druck und 17° .

Gefunden: I. 24.01% C, 1.19% H; II. 7.76% N.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_5$: 23.61% C, 1.13% H, 7.87% N.

Nitriert man hingegen das Dibrom-*o*-kresol nach den Angaben von M. Kohn und M. Weißberg¹, so entsteht ein Körper vom Schmelzpunkt 135° .

3.620 mg dieser Substanz lieferten 0.263 cm^3 N bei 734 mm Druck und 20° .

Gefunden: 8.18% N.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_5$: 7.87% N.

M. Kohn und M. Weißberg geben folgende Analysenwerte an: I. 7.51% N, II. 7.37% N.

Diese Zahlen stimmen mit dem Stickstoffgehalt unseres Präparates nahezu überein.

Die Darstellung des Tribrom-*o*-kresols (VIII.) erfolgt nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz².

Tribromjod-*o*-kresol (XV) (1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrom-3-jodbenzol).

1.4 g Ätznatron werden in 10 cm^3 Wasser gelöst und 10 g Tribrom-*o*-kresol zugefügt. Nach erfolgter Lösung wird auf 50 cm^3 verdünnt. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 9 g Jodkalium in 7 cm^3 Wasser her und trägt 8 g Jod in dieselbe ein. Man verdünnt die Jodjodkaliumlösung auf 50 cm^3 und versetzt die alkalische Lösung des Tribrom-*o*-kresols unter stetem Umrühren in mehreren Anteilen mit der Jodlösung. Ist alles zugegeben, so erwärmt man gelinde und filtriert in wäßrige, schweflige Säure ein, um das ausgeschiedene Jod zu reduzieren, und saugt dann ab. Man krystallisiert unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Eisessig um. Das Tribromjod-*o*-kresol bildet kurze Nadelchen vom Schmelzpunkt 180 bis 182° .

¹ Monatshefte für Chemie, 45, 300 (1924).

² A. a. O.

- I. 3·207 mg Substanz lieferten 2·150 mg CO₂ und 0·37 mg H₂O.
 II. 3·834 mg „ „ 2·973 mg Hal.
 III. 0·2148 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·2545 g AgBr
 und 0·1065 g AgJ.

Gefunden: I. 18·29% C, 1·29% H; II. 77·54% Hal.; III. 50·42% Br,
 26·80% J.

Berechnet für C₇H₄Br₃JO: 17·85% C, 0·86% H, 77·89% Hal., 50·93% Br,
 26·96% J.

Tribromjodkresolmethylläther (1-Methyl-2-methoxy-3-jod-4, 5, 6-tribrombenzol).

Das Tribrommonojod-*o*-kresol wird in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und 10prozentiger Kalilauge und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, fügt kalihaltiges Wasser hinzu und erhitzt neuerlich. Man gießt wieder ab und wiederholt diesen Vorgang so lange, bis das Wasser mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung des freien Phenols mehr gibt. Man saugt dann ab und krystallisiert unter Tierkohlezusatz aus verdünntem Eisessig. Es fallen weiße, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 139° aus.

- I. 3·8 mg Substanz lieferten 2·858 mg Hal.;
 II. 0·1836 g „ „ nach Zeisel 0·0883 g AgJ.

Gefunden: I. 75·21% Hal.; II. 6·36% OCH₃.

Berechnet für C₈H₆Br₃JO: 75·64% Hal., 6·40% OCH₃.

Tribromchlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3-chlor-4, 5, 6-tribrombenzol). (XI.)

10 g Tribrom-*o*-kresol werden in 50 cm³ Eisessig gelöst und im Chlorierungsapparat mit einem Mol mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases chloriert. Um ein Mol Chlor zu erzeugen, werden 1·8 g Kaliumpermanganat und 12 cm³ Salzsäure (d = 1·17) verwendet. Nachdem das Chlor in Reaktion getreten ist, wird das Gemisch in Wasser gegossen und die Fällung abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 211°.

- I. 3·698 mg Substanz lieferten 3·030 mg CO₂ und 0·37 mg H₂O;
 II. 4·010 mg „ „ 2·897 mg Hal.

Gefunden: I. 22·35% C, 1·12% H; II. 72·25% Hal.

Berechnet für C₇H₄Br₃ClO: 22·16% C, 1·06% H, 72·56% Hal.

Tribromchlorkresolmethylläther (1-Methyl-2-methoxy-3-chlor-4, 5, 6-tribrombenzol).

Das Tribrommonochlorkresol löst man in zehnprozentiger Lauge, gibt Dimethylsulfat dazu und erhitzt auf einem siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung 1 Stunde. Darauf setzt man einen Überschuß an 20prozentiger Lauge dazu und erhitzt wiederum 1/2 Stunde weiter. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Flüssigkeit alkalisch ist, kühlt man sie ab und filtriert erst nach

erfolgter Verdünnung. Die aus Alkohol umkrystallisierte und sorgfältig im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Bei einem Druck von 757 mm geht sie zwischen 345 bis 348° über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dünne, weiße, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 128°.

I. 3·258 mg Substanz lieferten 2·88 mg CO₂ und 0·54 mg H₂O;

II. 3·562 mg „ „ 2·5 mg Hal.

III. 0·1933 g „ „ nach Zeisel 0·1105 g AgJ.

Gefunden: I. 24·12% C, 1·85% H; II. 70·19% Hal., III. 7·55% OCH₃.

Berechnet für C₈H₆Br₃ClO: 24·42% C, 1·54% H, 69·98% Hal., 7·89% OCH₃.

Dibromchlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-5-chlorbenzol). (X.)

10 g Dibrom-*o*-kresol von M. Kohn und M. Jawetz¹ werden in 50 cm³ Eisessig gelöst und mit etwas weniger als einem Mol Chlor, das mit Kohlendioxyd verdünnt ist, in der üblichen Weise chloriert (2·1 g Kaliumpermanganat und 14 cm³ Salzsäure (d. 1·19 + 2 cm³ Wasser). Daraufhin gießt man den Inhalt der Vorlage in Wasser, läßt das ölig ausgefallene Reaktionsprodukt solange stehen, bis es fest wird, was oft 2 bis 3 Tage, im Sommer auch manchmal 1 bis 2 Wochen dauert. Man saugt ab und trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure. Man krystallisiert die Substanz aus Ligroin. Sie krystallisiert in weißen, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 112 bis 113°.

I. 3·56 mg Substanz lieferten 3·59 mg CO₂ und 0·73 mg H₂O;

II. 3·338 mg „ „ 2·174 mg Hal.

Gefunden: I. 27·51% C, 2·29% H, II. 65·13% Hal.

Berechnet für C₇H₅Br₂ClO: 27·98% C, 1·68% H, 65·02% Hal.

Tribromchlor-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 4, 6-tribrom-5-chlorbenzol). (XII.)

3 g Dibrommonochlor-*o*-kresol werden in eine trockene Porzellanschale gegeben und mit überschüssigem Brom übergossen. Es entweicht Bromwasserstoff. Man verdampft das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade und krystallisiert das rohe Tribromchlorkresol aus Eisessig. Man erhält nadelige, schwach bräunlich gefärbte Krystalle, die nach dem Trocknen im Xylolbade den Schmelzpunkt 197 bis 198° zeigen.

¹ A. a. O.

- I. 4·076 mg Substanz lieferten 3·245 mg CO₂ und 0·39 mg H₂O;
 II. 3·813 mg » » 2·764 mg Hal.

Gefunden: I. 21·720% C, 1·070% H; II. 72·490% Hal.

Berechnet für C₇H₄Br₃ClO: 22·160% C, 1·060% H, 72·560% Hal.

Tribromtoluchinon (XIII.)

5 g Tribromchlor-*o*-kresol werden in 50 cm³ kalter rauchender Salpetersäure eingetragen. Man erwärmt, bis die Reaktion unter Aufschäumen und Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Man kühlt dann rasch ab und gießt das Reaktionsprodukt auf Eis. Es fällt eine zähe Masse aus, die nach längerem Stehen fest wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe, blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 232°.

- I. 3·782 mg Substanz lieferten 3·270 mg CO₂ und 0·27 mg H₂O;
 II. 3·708 mg » » 2·457 mg Hal.

Gefunden: I. 23·590% C, 0·790% H; II. 66·260% Hal.

Berechnet für C₇H₃Br₃O₂: 23·420% C, 0·840% H, 66·820% Hal.

Es liegt somit Tribromtoluchinon vor.

Dibrommonochlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-5-chlorbenzol).

Die Substanz wird in einer Stöpselflasche mit Dimethylsulfat und Kalilauge geschüttelt, bis ein fester Niederschlag ausfällt. Nun wird auf dem siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung 1 Stunde erhitzt. Man kühlt ab, saugt das Rohprodukt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die umkrystallisierte und scharf getrocknete Substanz destilliert bei gewöhnlichem Druck. Bei einem Druck von 764 mm geht sie zwischen 300—312° über und erstarrt in der Vorlage. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 81°.

- I. 19·875 mg Substanz lieferten 22·095 mg CO₂ und 3·99 mg H₂O;
 II. 3·908 mg » » 4·4 mg CO₂ und 0·79 mg H₂O;
 III. 3·8 mg » » 3·348 mg Hal.;
 IV. 0·1328 g » » nach Zeisel 0·1024 g AgJ.

Gefunden: I. 30·330% C, 2·250% H; II. 30·720% C, 2·260% H; III. 61·790% Hal.; IV. 9·960% OCH₃.

Berechnet für C₈H₇Br₂ClO: 30·530% C, 2·230% H, 62·120% Hal., 9·870% OCH₃.

Tribromchlorkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-5-chlor-3, 4, 6-tribrombenzol).

Das Tribromchlor-*o*-kresol (XII) wird mit Dimethylsulfat und Lauge in der üblichen Weise methyliert. Der Methyläther krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 132°.

- I. 0·2419 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1505 g AgJ;
 II. 0·2118 g » » » 0·1281 g AgJ.

Gefunden: I. 8·22% OCH_3 ; II. 7·99% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_3\text{ClO}$: 7·89% OCH_3 .

Dibromchlorjod-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-4, 6-dibrom-3-jod-5-chlorbenzol). (XVI.)

10 g des umkrystallisierten Dibrommonochlor-*o*-kresols werden in einem Überschuß von Lauge gelöst. Außerdem stellt man sich eine Lösung von 11 g Jodkalium in 8 cm^3 Wasser her und trägt 10 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 50 cm^3 und versetzt die alkalische Lösung des Dibrommonochlor-*o*-kresols unter stetem Umschwenken in mehreren Anteilen mit Jodjodkaliumlösung. Man filtriert die Lösung, fällt mit verdünnter Schwefelsäure das Kresol als krystallinischen Niederschlag aus und versetzt mit schwefliger Säure, um das überschüssige Jod zu reduzieren. Man saugt ab und krystallisiert aus Eisessig. Man erhält rosa gefärbte, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170°.

3·823 mg Substanz lieferten 2·700 mg CO_2 und 0·38 mg H_2O .

Gefunden: 19·27% C, 1·11% H.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{JCO}$: 19·71% C, 0·95% H.

Dibromchlorjodkresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-4, 6-dibrom-3-jod-5-chlorbenzol).

Das rohe Dibrommonochlormonojod-*o*-kresol wird in einen Weithalskolben gegeben, mit Dimethylsulfat und Lauge übergossen und 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, fügt kalilaugehaltiges Wasser hinzu und erhitzt neuerlich. Darauf saugt man ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz krystallisiert in schwach rosa gefärbten, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 124°.

I. 4·048 mg Substanz lieferten 3·204 mg CO_2 und 0·56 mg H_2O ;

II. 3·872 mg » » 2·823 mg Hal.;

III. 0·411 g » » nach Zeisel 0·2978 g AgJ.

Gefunden: I. 21·6% C, 1·55% H; II. 72·91% Hal.; III. 6·68% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{JClO}$: 21·81% C, 1·37% H, 73·18% Hal., 7·05% OCH_3 .

Über die Oxydation von Holzkohle mit Schwefelsäure

Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

Aus den II. Chemischen Univ.-Laboratorium in Wien

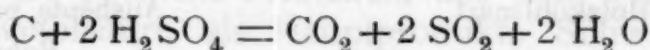
(Experimentell mitbearbeitet von H. Sedlatschek, O. Schmidt und K. Sekora)

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns ein Verfahren beschrieben,¹ welches es ermöglicht, aus Holzkohle und Schwefelsäure Pyromellithsäure zu gewinnen, nach dem in der Folgezeit von uns beiden mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern Mengen von weit über ein Kilogramm dieser Säure dargestellt wurden. Die dauernde Beschäftigung mit dieser Materie, ursprünglich nur mit dem Ziele, möglichst rasch und billig größere Mengen Pyromellithsäure zu bekommen, hat uns im weiteren Verlauf dazu geführt, uns näher mit dem Verlauf der Kohleoxydation durch Schwefelsäure zu befassen und wollen wir im folgenden über unsere diesbezüglichen Gedankengänge und Versuche berichten.

Der erste, der aus Holzkohle und Schwefelsäure Benzolpolycarbonsäuren darstellte, war Verneuil.² Er untersuchte den kohligen Rückstand, den man erhält, wenn man Holzkohle mit einer Menge Schwefelsäure erhitzt, die geringer ist, als der summarischen Gleichung



entspricht. Aus dem verbleibenden syrupösen, kohlschwarzen Rückstand isolierte er dann durch ein langwieriges Verfahren, hauptsächlich fraktionierte Krystallisation verschiedener Salze, die einzelnen Polycarbonsäuren wie Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure in Mengen von etwa 1 bis 2% der angewandten Kohle. Die Hauptreaktion verläuft bis gegen 280°, gegen Ende steigt die Temperatur auf etwa 300°. Nach sechsstündiger Oxydationszeit soll der Kolbeninhalt bei Anwendung von 100 g Kohle und 1400 g Schwefelsäure 90 bis 100 g wiegen.

Hält man diese Grenzen nicht ein und überschreitet etwa die Menge der Schwefelsäure oder die Temperatur am Ende der Reaktion — früher ist dies nicht möglich, solange das Produkt noch hinlänglich Schwefelsäure enthält und dünnflüssig ist —, so hat dies

¹ Annalen, 428, 296 (1922).

² Comptes rend., 118, 195 (1894); 132, 1342 (1901).

Bull. soc. chim., 25, 684 (1901).

ein »Verbrennen« des Produktes zur Folge und man erhält keine Polycarbonsäuren. Soweit die Angaben Verneuil's.

Der schon vorhin erwähnte Wunsch nach Pyromellithsäure ließ uns das Verneuil'sche Verfahren nacharbeiten und führte den einen von uns in Gemeinschaft mit Thelen¹ durch sorgfältiges Ausprobieren der Mengeverhältnisse von Schwefelsäure und Kohle, der Reaktionstemperatur und Zeit zu einer Maximalausbeute von 6 bis 8 g Pyromellithsäure aus je 100 g Holzkohle. Eine weitere Steigerung der Ausbeute gelang aber nicht. Da nun schon Hans Meyer,² der vornehmlich die Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure untersucht hatte, sehr schwankende Ausbeuten an Mellithsäure, die besten aber mit Fichtenholz erhalten hatte, so lag es nahe, Kohlen verschiedener Provenienz in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Es ist nun relativ schwer, Holzkohlen von bestimmten Holzsorten zu erhalten, die tatsächlich unter annähernd gleichen Bedingungen der Verkohlung gewonnen wurden. Der Güte des Herrn Hofrates E. Seka (Mattighofen, Oberösterreich) — dem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen — verdanken wir Proben verschiedener Holzkohlen aus dem Kobernauerswalde, die tatsächlich durch möglichst gleichartige Meilerverkohlung gewonnen wurden.

Wir gingen in der Weise vor, daß wir von den verschiedenen Holzkohlen je vier Chargen zu 100 g Kohle und 1200 g roher Schwefelsäure (D. 1·83), in der bei Philippi und Thelen (loc. cit.) beschriebenen Weise oxydierten und die Rohsäure durch Krystallisation aus wenig Wasser reinigten. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Resultate.

Holzkohlenart	Ausbeute pro 100 g Holzkohle	
	Rohsäure	Reinsäure
Hasel (<i>Corylus avellana</i>)	2	1·5
Buche (<i>Fagus silvatica</i>)	2·12	1·13
Weide (<i>Salix alba</i>)	1	0·75
Kirsche (<i>Prunus avium</i>)	1·9	1·4
Apfelbaum (<i>Prunus malus</i>)	1·4	1·1
Bergahorn (<i>Acer pseudoplat.</i>)	1·2	1
Birke (<i>Betula pendula</i>)	3	1
Schwarzerle (<i>Alnus rotundifolia</i>)	1·75	1
Linde (<i>Tilia grandifolia</i>)	2·5	2

Es zeigte sich dabei, daß wie auch schon früher festgestellt wurde, die Lindenholzkohle die besten Ausbeuten lieferte. Nach den Ausbeuten abgestuft folgen dann die Haselnuß, die Kirsche, die Buche, der Apfelbaum, der Bergahorn, die Birke und die Schwarzerle, während die Weide die geringsten Ausbeuten zu liefern ver-

¹ Annalen, 428, 296 (1922).

² Monatshefte, 35, 475 (1914).

mochte. Bei den Oxydations-, beziehungsweise Destillationsversuchen zeigte sich nun, daß bei Buchenholzkohle ein überaus lästiges, das Reaktionsprodukt verunreinigendes Schäumen auftrat, während bei der Kirschenholzkohle die Destillation ohne jedes Schäumen vor sich ging, daß durch einmaliges Umkrystallisieren aus einer geringen Wassermenge bereits reine Pyromellithsäure gewonnen werden konnte. Alle andern hier untersuchten Holzkohlen gliedern sich zwischen diese beiden Extreme des Reaktionsverlaufes ein. Bei den durch das Überschäumen verunreinigten Reaktionsprodukten erwies es sich als am vorteilhaftesten, sie durch neuerliche Destillation aus einem kleinen, nicht zu hoch angesetzten Fraktionierkölbchen zu reinigen, was dann sofort zu reiner Pyromellithsäure führte.

Auch andere »Kohlen«, die durch Erhitzen von rein aliphatischen Körpern, wie Zellulose, Stärke, Paraffin und Glyzerin mit Schwefelsäure dargestellt waren, lieferten Pyromellithsäureausbeuten von derselben Größenordnung, ebenso natürliche Kohlen, von denen einige Stein- und Braunkohlen untersucht wurden. Es erscheint also dadurch sichergestellt, daß die Pyromellithsäure nicht aus einem vorgebildeten Ringsysteme der Kohle gebildet wird, sondern in pyrogenen Synthesen ihren Ursprung hat. Wir gewannen auf Grund einiger hundert solcher Oxydationen, die wir ausführten, die Überzeugung, daß sich schließlich mit jeder Kohlenart, sofern sie nicht durch rein äußerliches Verhalten (wie z. B. die Destillation hinderndes starkes Schäumen) die Verarbeitung erschwert, Ausbeuten von einigen Prozenten Pyromellithsäure gewinnen lassen, sofern man nur das Verhältnis von Kohle und Schwefelsäure richtig abstuft.

Damit sind wir aber wieder bei der obenerwähnten summarischen Grundgleichung angelangt. Dieselbe soll wohl nur eine grobe Annäherung an die Tatsache vorstellen, daß man beim Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure als Hauptprodukte Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd erhält, daß also letzten Endes die Kohle bis zum Kohlendioxyd oxydiert wird. Da es sich aber dabei um einen zeitlich gut verfolgbaren Prozeß handelt — die gesamte Oxydation bis zur Gewinnung eines trockenen Rückstandes, der keine Gase mehr beim Erhitzen entwickelt, dauert etwa 4 Stunden —, so lag der Gedanke nahe, den Reaktionsverlauf so gut als möglich quantitativ zu studieren.

Die Fragen, die wird uns dabei vorlegten, beziehungsweise die Gesichtspunkte, nach denen wir den ganzen Fragenkomplex anordnen wollen, waren folgende:

1. Apparatur.
2. Ausgangsmaterialien.
3. Reaktionsverlauf, Reproduzierbarkeit der Reaktion, Zeit—Temperatur-Diagramm, Bilanz der festen und flüssigen Reaktionsprodukte.
4. Untersuchung der bei der Reaktion auftretenden Gase.
5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

1. Apparatur.

Zur möglichst quantitativen Verfolgung der bei der Holzkohlenoxydation auftretenden Reaktionsprodukte wurde nachstehend schematisch abgebildete Apparatur verwendet.

Die Oxydation wurde in Jenenser Glasretorten ausgeführt; durch den Tubus tauchte ein Thermometer mit Schutzhülse in das Reaktionsgemisch. Alle Verbindungen, die mit heißen Gasen in Berührung kamen, waren mit dicker Asbestschnur abgedichtet und vergipst, die übrigen Korken sorgfältig mit Paraffin getränkt. Die erste Vorlage diente zur Isolierung flüssiger Reaktionsprodukte und war mit fließendem Wasser gekühlt, die drei übrigen Vorlagen dienten zur Absorption der Gase. Bei A war ein T-Stück angebracht, das mit einem Quetschhahn verschließbar war. Hier konnten zu beliebigen Zeiten der Reaktion mit der Gasbürette Gasproben zur

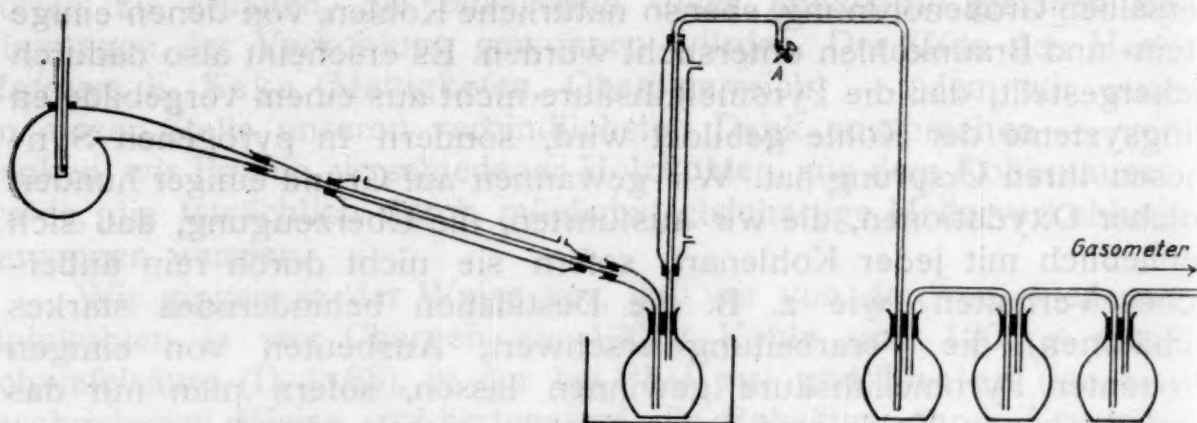


Fig. 1.

Analyse entnommen werden. Die Gase, welche die Apparatur passiert hatten, wurden entweder mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt oder nach Bedarf in einem Gasometer gesammelt.

2. Ausgangsmaterialien.

Als Holzkohle wurde feinst pulverisierte Carbo ligni depuratus pulveratus der Österreichischen Heilmittelstelle verwendet. Die Analysen ergaben folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

$$C = 68.48\%, H = 3.05\%, O = 11.24\%, N = 0.45\%.$$

$$\text{Asche} = 11.39\%, \text{Feuchtigkeit} = 5.39\%.$$

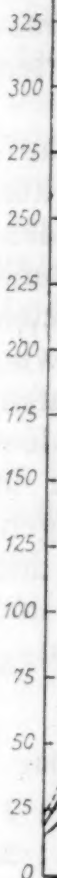
Hiebei ist der hohe Aschengehalt auffallend. Während das deutsche Arzneibuch, 5. Ausgabe, noch einen Maximalaschenwert von 5% duldet, wird in der 6. Ausgabe ein Aschengehalt von 10% noch als zulässig erklärt. Die österreichische Pharmakopöe begnügt sich mit der Feststellung, daß der Aschengehalt »möglichst« gering sein soll, verlangt aber ausdrücklich Fichtenholzkohle.

Als Schwefelsäure wurde chemisch reine Säure von der Dichte 1.83 verwendet.

Zeit

verla
verla
und
und
die I

C°



beiden
Fehler
der ga
keitsg

obiges
Kurve
25 g h

schwa
duzier

3. Reaktionsverlauf, Reproduzierbarkeit der Reaktion, Zeit—Temperatur-Diagramm, Bilanz der festen und flüssigen Reaktionsprodukte.

Um den Einfluß der angewandten Mengen auf den Reaktionsverlauf festzustellen, weiters um die Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufes zu erweisen, wurden Parallelversuche mit je 50 g Holzkohle und 580 g Schwefelsäure (1 L Retorte) einerseits und 25 g Holzkohle und 290 g Schwefelsäure (600 cm Retorte) andererseits, angestellt. Auch die Bilanz der festen und flüssigen Reaktionsprodukte wurde in

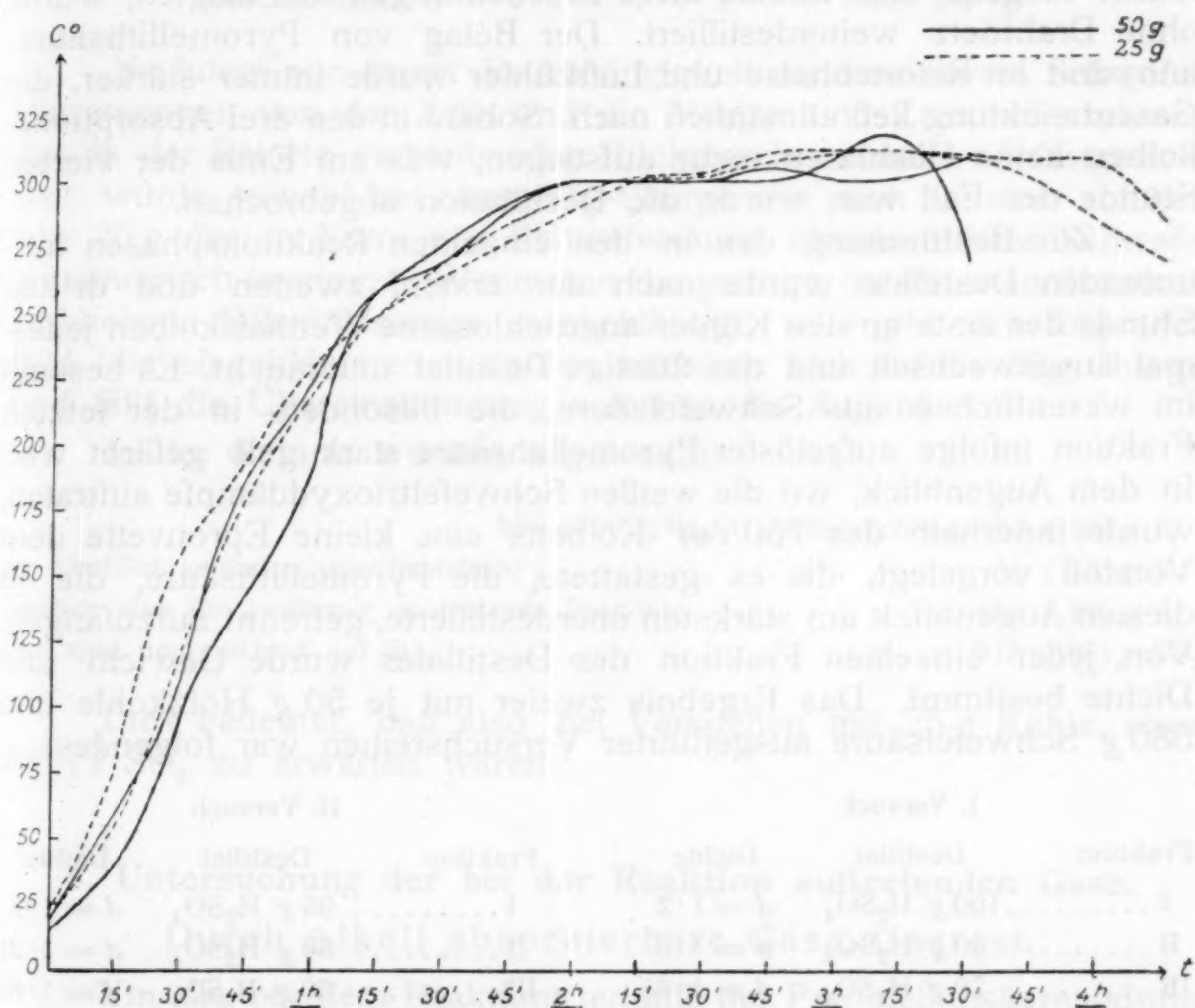


Fig. 2. Diagramm I.

beiden Fällen durchgearbeitet. Es ergab sich kein prinzipieller die Fehlergrenzen übersteigender Unterschied. Zur Verfolgung der Bilanz der gasförmigen Produkte wurde dann aus ökonomischen und Genauigkeitsgründen immer nur mit der kleinen Menge (25 g Kohle) gearbeitet.

Über den zeitlichen Reaktionsverlauf orientiert am besten obiges Zeit—Temperatur-Diagramm, bei dem die ganz ausgezogenen Kurven Versuche mit je 50 g Kohle, die gestrichelten solche mit nur 25 g bezeichnen.

Man sieht also, daß die Zeit—Temperaturverhältnisse nur wenig schwanken und auch bei variierten Mengenverhältnissen gut reproduzierbar sind.

In der Retorte spielten sich dabei folgende Vorgänge ab:

Anfangs waren die Retortenwände wegen des Kohlenstaubes, der an ihnen haftete, undurchsichtig. Nach einer Stunde begannen sie sich allmählich zu klären. Der Retorteninhalte verwandelte sich langsam in eine schwarze, anfangs dünnflüssige, später immer zäher werdende Flüssigkeit und begann in der dritten Stunde lebhaft zu spritzen. Die Gasentwicklung wurde jetzt am heftigsten und an den Wänden des Retortenhalses traten bereits die ersten Krystalle von Pyromellithsäureanhydrid auf. Bei Beginn der vierten Stunde entstanden starke, weiße Nebel von Schwefeltrioxyd, der Retorteninhalte wurde langsam fest. Sobald diese Erscheinungen sich zeigten, wurde ohne Drahtnetz weiterdestilliert. Der Belag von Pyromellithsäureanhydrid im Retortenhalse und Luftkühler wurde immer stärker, die Gasentwicklung ließ allmählich nach. Sobald in den drei Absorptionskolben keine Gasblasen mehr aufstiegen, was am Ende der vierten Stunde der Fall war, wurde die Destillation abgebrochen.

Zur Bestimmung der in den einzelnen Reaktionsphasen auftretenden Destillate wurde nach der ersten, zweiten und dritten Stunde der erste an den Kühler angeschlossene Weithalskolben jedesmal ausgewechselt und das flüssige Destillat untersucht. Es bestand im wesentlichen aus Schwefelsäure, die besonders in der letzten Fraktion infolge aufgelöster Pyromellithsäure stark gelb gefärbt war. In dem Augenblick, wo die weißen Schwefeltrioxyddämpfe auftraten, wurde innerhalb des 750 cm³-Kolbens eine kleine Epröuvette dem Vorstoß vorgelegt, die es gestattete, die Pyromellithsäure, die in diesem Augenblick am stärksten überdestillierte, getrennt aufzufangen. Von jeder einzelnen Fraktion des Destillates wurde Gewicht und Dichte bestimmt. Das Ergebnis zweier mit je 50 g Holzkohle und 580 g Schwefelsäure ausgeführter Versuchsreihen war folgendes:

I. Versuch			II. Versuch		
Fraktion	Destillat	Dichte	Fraktion	Destillat	Dichte
I	100 g H ₂ SO ₄	$d = 1.2$	I	95 g H ₂ SO ₄	$d = 1.2$
II	30 g H ₂ SO ₄	$d = 1.3$	II	50 g H ₂ SO ₄	$d = 1.29$
III	70 g H ₂ SO ₄	$d = 1.65$	III	60 g H ₂ SO ₄	$d = 1.64$
IV	1 g Pyromellithsäure		IV	1 g Pyromellithsäure	
Summe	200 g H ₂ SO ₄	$d = 1.4$	Summe	205 g H ₂ SO ₄	$d = 1.4$

Die Epröuvette enthielt jedesmal zirka 1 g Pyromellithsäure in gelben Krystallen.

Der nach der Destillation als fester Kuchen in der Retorte zurückbleibende Rückstand wurde gewogen und analysiert.

Der Rückstand wog

beim I. Versuch 18 g,

» II. » 19 g.

Der in heißem Wasser lösliche Bestandteil des Retortenrückstandes war mineralische Asche und betrug 36.75%.

Die qualitative Analyse dieser Asche ergab im wesentlichen:

SO_4 , K, Na, Ca und Spuren von Al.

Die Verbrennung des nicht mit heißem Wasser behandelten Retortenrückstandes lieferte folgendes Resultat:

C	30·22%
H	0·79%
O+N	10·75%
Asche und S	58·24%

Nachdem nun derart die Abhängigkeit der destillierten Schwefelsäuremengen von der Zeit und die Menge und Zusammensetzung des in der Retorte verbleibenden Rückstandes annähernd festgestellt war, wurde sowohl bei einer 50 g-Charge wie auch bei einer solchen von 25 g der in Form von Schwefelsäure überdestillierte Schwefel gravimetrisch bestimmt. Wenn man die geringe, im Retortenrückstand verbliebene Schwefelmenge vernachlässigt, so ergibt sich folgendes Bild (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die 25 g-Charge und fällt die Übereinstimmung sofort in die Augen).

In der Retorte wurden angewandt:

580 (290) g H_2SO_4 entsprechend 190 (95) g S	
im Destillat gefunden (gravimetrisch)	31 (15) g S
bleiben also für gasförmig austretende Produkte	159 (80) g S
das sind umgerechnet auf SO_2	318 (160) g SO_2

Dies bedeutet, daß also bei Versuchen mit 25 g Kohle etwa $55\frac{1}{2}$ l SO_2 zu erwarten wären.

4. Untersuchung der bei der Reaktion auftretenden Gase.

Durch Alkali absorbierbare Gase, Gasrest.

Um die bei dem Reaktionsverlaufe der Pyromellithsäurebildung auftretenden Gase quantitativ zu untersuchen, wurde zunächst während der ganzen Reaktionsdauer in Intervallen von 15 Minuten ermittelt, einen wie großen Prozentsatz des gebildeten Gases die sauren, durch Kalilauge absorbierbaren Bestandteile ausmachten. Zu diesem Zweck wurde in der vorangehend beschriebenen Apparatur (siehe Figur auf p. 378) die Reaktion zwischen 25 g Holzkohle und 290 g Schwefelsäure in Gang gebracht und nach je 15 Minuten, vom Beginn an gerechnet, bei der erwähnten T-Rohrabzweigung der Apparatur mittels einer Hempel'schen Gaspipette 100 cm^3 Gasgemisch entnommen. Dieses Gas wurde in eine mit Kalilauge von der Konzentration 1:1 gefüllte Gaspipete hinübergedrückt, dort zur völligen Absorption des CO_2 und SO_2 gebracht und der hierauf verbleibende Gasrest durch Zurückdrängen in die Gasbürette gemessen.

Folgendes Diagramm gewährt einen Überblick über die hiebei festgestellten Verhältnisse.

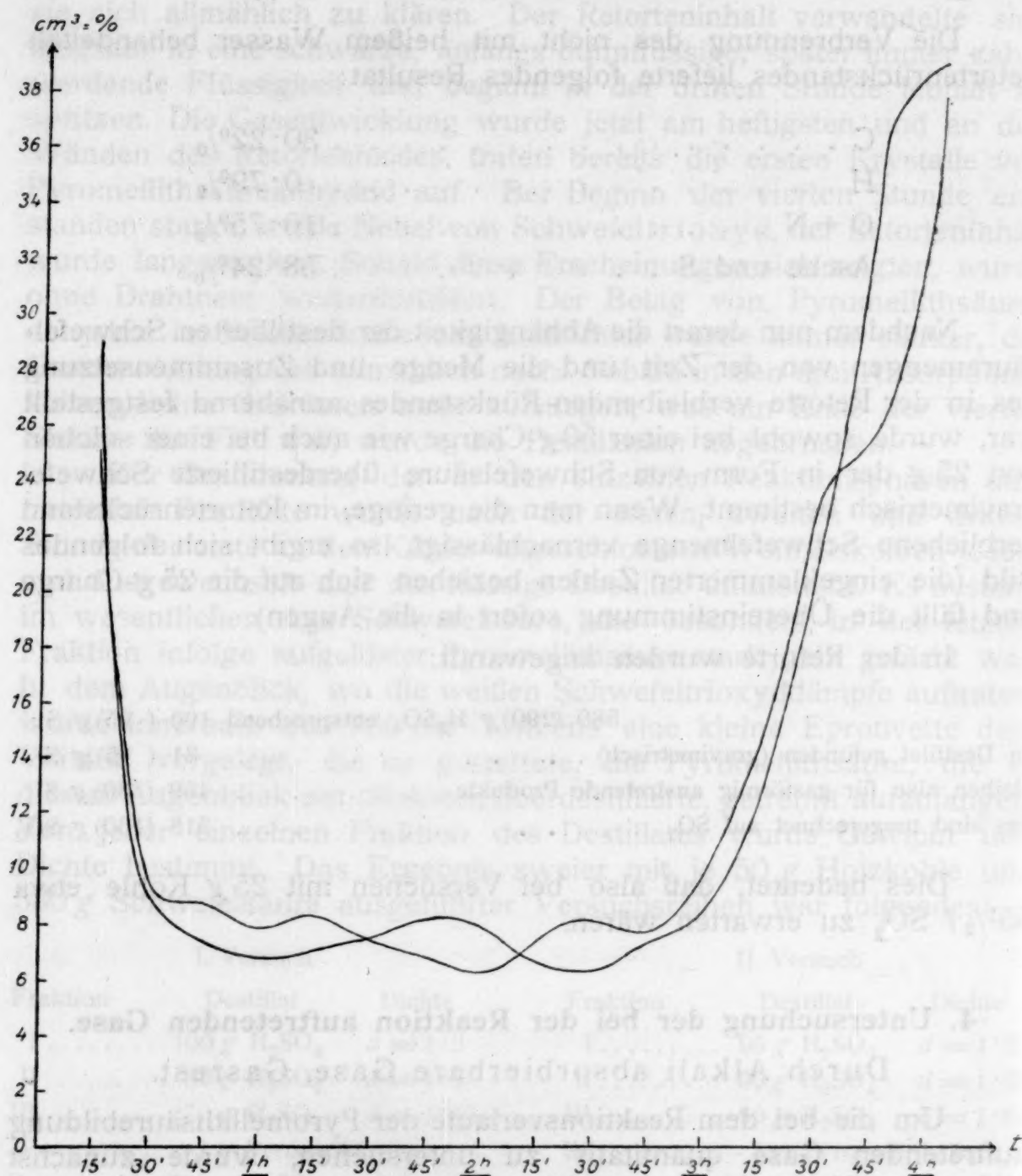


Fig. 3. Diagramm II.

Die Anfangswerte sind durch in der Apparatur noch vorhandene Luftreste stark verzerrt und kommt daher der Kurvenverlauf der ersten $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde nicht in Betracht. Von dieser Unstimmigkeit abgesehen, bemerkt man einen zunächst sehr hohen Gehalt an absorbierbaren Bestandteilen, während von Temperaturen über 300° an der Gasrest bis zum Ende der Reaktion eine beträchtliche Zunahme erfährt. Über die Bedeutung dieses Gasrestes wird später gesprochen werden. In der Bestimmung der Gesamtaborption liegt ein Weg vor, die Summe des Gehaltes an Schwefeloxiden und

Kohlendioxyd zu bestimmen. Die Übereinstimmung, beziehungsweise Abweichung der einzelnen Kurven, die getrennten Versuchen entsprechen, gibt ein Bild, wie weit der Reaktionsverlauf unter den gegebenen Verhältnissen reproduzierbar ist.

Bilanz des Schwefeldioxydes und Trioxydes.

Nachdem durch die bisherigen Versuche das Verhältnis von sauren, durch Lauge absorbierbaren Gasen zu den nicht absorbierbaren festgestellt war, gingen wir daran, das Schwefeldioxyd (eventuell auch Schwefeltrioxyd) gesondert von der Kohlensäure zu bestimmen.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt: In Intervallen von 15 Minuten wurde im Verlaufe der Oxydation mit Hilfe einer Gasbürette (siehe Beschreibung der Apparatur) eine entsprechende Gasmenge (80 cm^3) entnommen, in ein Zehnkugelrohr, das mit 50 cm^3 0.1 norm. Jodlösung beschickt war, hineingepreßt und zur Absorption gebracht. Die überschüssige Jodlösung wurde mit Thiosulfat zurücktitriert.

Um aber einerseits eine Kontrolle zu haben, anderseits festzustellen, ob nicht doch etwa mit dem Schwefeldioxyd größere Mengen Trioxyd mitgerissen würden, wurde auch auf eine gravimetrische Bestimmung der Schwefeloxyde ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) als Sulfat hingearbeitet. Dies geschah in der Weise, daß wieder an einigen Stellen des Reaktionsverlaufes (nach 30, 60, 90, 135, 180 und 225 Minuten) Gasproben (je 100 cm^3) entnommen und in zwei Wasserflaschen getrieben wurden, die mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt waren. Jede Flasche enthielt etwa 10 cm^3 25% Ammoniak und 1 cm^3 Perhydrol. Nach dem Verkothen des

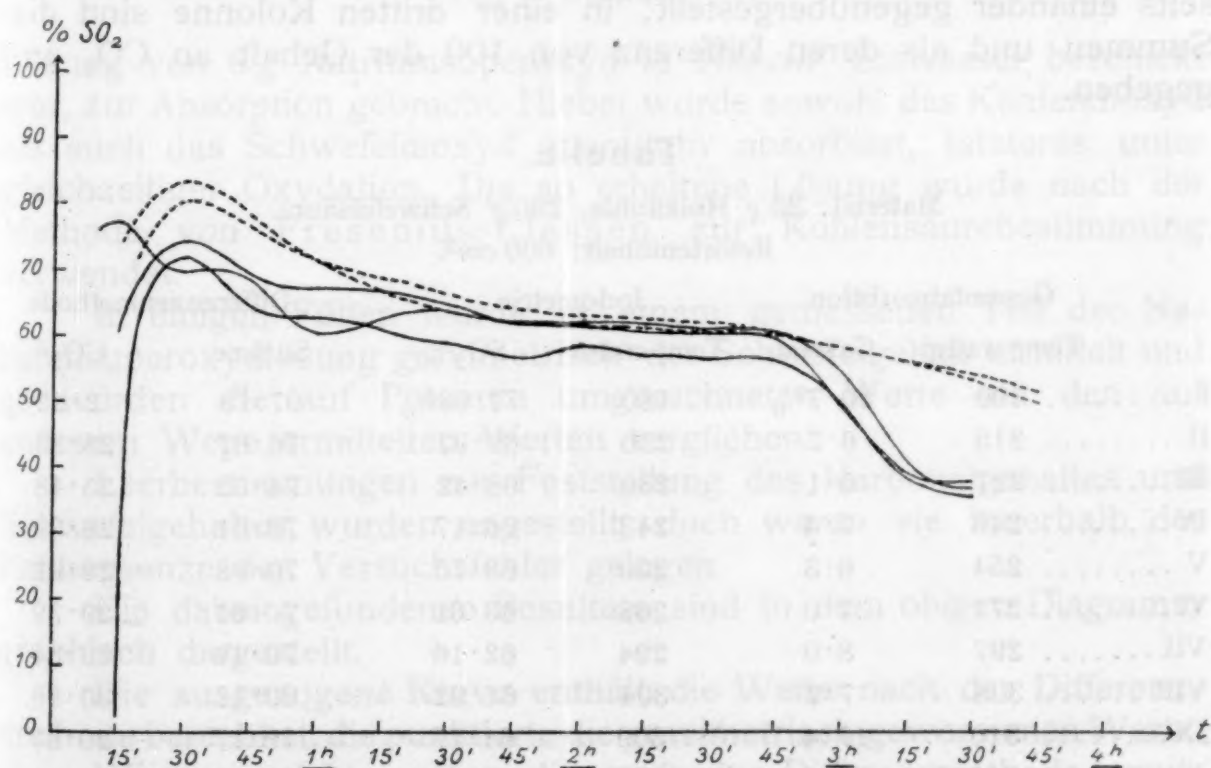


Fig. 4. Diagramm III.

Wasserstoffsuperoxydes wurde die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Über die derart gewonnenen Resultate orientiert vorhergehendes Diagramm.

Hiebei bedeuten die ganz ausgezogenen Kurven die jodometrisch gemessenen SO_2 -Werte, die gestrichelten die gravimetrisch bestimmten Werte.

Wie deutlich zu erkennen, fallen die gravimetrisch ermittelten, ebenfalls auf SO_2 gerechneten Kurven nicht wesentlich höher aus, wie die jodometrisch gemessenen, woraus erkenntlich ist, daß SO_3 nur in unwesentlichen Mengen vorhanden ist.

Deutlich zeigt sich aber bei allen Kurven ein Maximum am Beginn der Reaktion, infolge der Verzerrung des Bildes durch den anfangs vorhandenen Luftgehalt erst nach etwa einer halben Stunde sichtbar.

Bilanz des Kohlendioxydes.

Indirekte Bestimmung des Gehaltes an Kohlendioxyd.

Es wurde bisher in einer Reihe von Versuchen die Summe an $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$, in einer anderen der Gehalt an SO_2 allein bestimmt. Die Differenz von je zwei entsprechenden Werten ergibt bereits den Gehalt an Kohlendioxyd für das betreffende Zeitintervall. Dabei ist es selbstverständlich, daß die Versuchsreihen, die zur Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes herangezogen wurden, in ihrem zeitlichen wie sonstigen Verlaufe einander möglichst entsprechen müssen.

In der folgenden Tabelle sind zwei hiefür geeignete Bestimmungen der Gesamtaborption einerseits und des SO_2 -Gehaltes andererseits einander gegenübergestellt; in einer dritten Kolonne sind die Summen und als deren Differenz von 100 der Gehalt an CO_2 angegeben.

Tabelle.

Material: 25 g Holzkohle, 290 g Schwefelsäure.
Retorteninhalt: 600 cm^3 .

	Gesamtaborbtion		Jodometrie		Differenzenmethode	
	Temperatur	Gasrest	Temperatur	$\text{SO}_2\%$	Summe	$\text{CO}_2\%$
I.....	190	20.70%	180	77.080%	97.78	2.220%
II.....	215	6.7	220	69.97	76.67	23.33
III.....	227	6.1	230	68.42	74.52	25.48
IV.....	246	7.4	243	66.17	73.61	26.39
V.....	254	6.3	250	63.75	70.08	29.92
VI.....	271	7.0	268	63.61	70.61	29.39
VII.....	297	8.0	294	62.16	70.16	29.84
VIII.....	308	7.2	304	61.92	69.12	30.88
IX.....	310	17.4	309	61.77	79.17	20.83
X.....	310	22.0	310	60.89	82.89	17.11
XI.....	311	25.9	310	60.32	86.12	13.88

	Gesamtabsorbtion		Jodometrie		Differenzenmethode	
	Temperatur	Gasrest	Temperatur	SO ₂ %	Summe	CO ₂ %
XII	307	29·50/0	309	54·380/0	83·88	16·120/0
XIII	268	32·4	270	40·72	73·12	26·88
XIV			260	36·98		

Direkte Bestimmung des Gehaltes an Kohlendioxyd.

Zur Kontrolle der im vorangehenden ermittelten Werte des CO₂-Gehaltes wurde in einigen Versuchsreihen der Gehalt an Kohlendioxyd gravimetrisch ermittelt.

Hiebei wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem die Reaktion nach der ersten Stunde im vollen Gange war, wurden in drei aufeinanderfolgenden Intervallen von je einer halben Stunde dem Gasstrom je ein Liter Gas in einer Buntbürette (10 Füllungen à 100 cm³) entnommen und dieses Gas in einem Zehnkugellohr, das mit einer

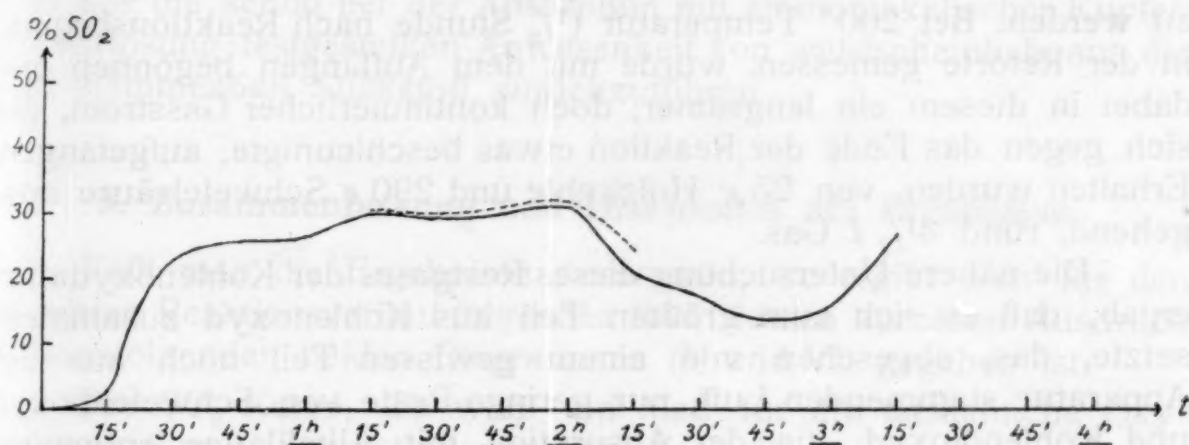


Fig. 5. Diagramm IV.

Lösung von 6 g Natriumsuperoxyd in 100 cm³ Eiswasser beschickt war, zur Absorption gebracht. Hiebei wurde sowohl das Kohlendioxyd als auch das Schwefeldioxyd quantitativ absorbiert, letzteres unter gleichzeitiger Oxydation. Die so erhaltene Lösung wurde nach der Methode von Fresenius-Classen zur Kohlensäurebestimmung verwendet.

In einigen Fällen wurde in einem gemessenen Teil der Natriumsuperoxydlösung gravimetrisch der Schwefelgehalt ermittelt und es wurden die auf Prozente umgerechneten Werte mit den auf anderem Wege ermittelten Werten verglichen.

Leerbestimmungen zur Feststellung des Karbonatgehaltes und Schwefelgehaltes wurden angestellt, doch waren sie innerhalb der Fehlergrenze der Versuchsfehler gelegen.

Die dabei gefundenen Resultate sind in dem obigen Diagramm graphisch dargestellt.

Die ausgezogene Kurve enthält die Werte nach der Differenzmethode berechnet, die punktierte die gravimetrisch gewonnenen Werte.

Wie man sieht, zeigen die nach der Differenzmethode ermittelten Werte eine gute Übereinstimmung mit den direkt gefundenen.

Im Gegensatz zu dem SO_2 -Gehalte, der am Beginn der Reaktion ein Maximum zeigt und dann stetig abnimmt, bemerkt man beim CO_2 -Gehalt erst ein langsames Ansteigen bis gegen die Mitte der Reaktionsdauer, zwischen der zweiten und dritten Stunde ein Minimum, gegen Ende der Reaktion neuerliches Ansteigen.

Untersuchung des Gasrestes und seine Identifizierung als Kohlenoxyd.

Zur genaueren Untersuchung des bei den vorangehenden quantitativen Bestimmungen bereits festgestellten Gasrestes wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst wurde ein größeres Quantum davon dargestellt, indem die bei der Schwefelsäureoxydation entstehenden Gase durch die drei Weithalskolben der Apparatur (siehe p. 378), die in diesem Fall mit starker Alkalilauge (Konzentration 1:2) gefüllt waren, geleitet wurden, um dann in einem bereitgestellten Gasometer aufgefangen zu werden. Bei 200° Temperatur ($1\frac{1}{2}$ Stunde nach Reaktionsbeginn) in der Retorte gemessen, wurde mit dem Auffangen begonnen und dabei in diesem ein langsamer, doch kontinuierlicher Gasstrom, der sich gegen das Ende der Reaktion etwas beschleunigte, aufgefangen. Erhalten wurden, von 25 g Holzkohle und 290 g Schwefelsäure ausgehend, rund $3\frac{1}{2}$ l Gas.

Die nähere Untersuchung dieses Restgases der Kohlenoxydation ergab, daß es sich zum größten Teil aus Kohlenoxyd zusammensetzte, das, abgesehen von einem gewissen Teil noch aus der Apparatur stammenden Luft, nur geringe Reste von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, die der Absorption mit Alkalilauge entgangen waren, beigemischt enthielt.

Der Beweis, daß hier Kohlenoxyd der Untersuchung vorlag, wurde nach folgender Methode geführt:

1. Konnte festgestellt werden, daß der Gasrest leicht mit blauer Flamme zu verbrennen imstande ist.

2. Konnte, nachdem das Gas nach nochmaligem Hindurchleiten durch eine mit starker Alkalilauge beschickte Waschflasche in ein Palladiumchlorürlösung enthaltendes Gefäß geleitet wurde, der charakteristische tiefschwarze Niederschlag elementaren Paladiums als eine für Kohlenoxyd charakteristische, qualitative Reaktion festgestellt werden.

3. Wurde der Gasrest einer gasanalytischen Untersuchung unterzogen, bei der die letzten Reste des Schwefeldioxydes und der Kohlensäure durch Alkalilauge, das Kohlenoxyd durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert und bestimmt wurden. Es ergab sich dabei folgende Zusammensetzung:

100 Teile des Gasrestes enthielten:

$\text{CO}_2 + \text{SO}_2$: 4·800%	CO: 76·970%	Stickstoff: 18·230%
4·80	76·00	19·20
4·60	76·30	19·10

4. Konnte gasanalytisch unter Anwendung der Explosionspipette das Kohlenoxyd nachgewiesen werden: Zu diesem Zweck wurde eine gemessene Menge möglichst luftfrei gewonnenen Gasrestes zuerst durch Absorption über starker Kalilauge (10 Minuten schütteln) von den Resten saurer Gase befreit. Je 10 cm^3 dieses so gereinigten Gasgemisches wurden nun in der Explosionspipette mit 90 cm^3 reiner Luft gemischt und dann zur Explosion gebracht.

Beim Zurückmessen des in der Pipette verbleibenden Gasrestes in die Bürette ergab sich eine Kontraktion von durchschnittlich 4.55 cm^3 , während die theoretisch errechenbare 5 cm^3 hätte betragen müssen; wurde das gebildete Kohlendioxyd zur Absorption über starker Kalilauge gebracht, so konnte im Mittel $9.3\text{ cm}^3\text{ CO}_2$ statt der zu erwartenden 10 cm^3 , wenn man es mit reinem CO zu tun gehabt hätte, festgestellt werden.

Die sich bei der Gasanalyse unter Anwendung der Explosionspipette ergebenden Abweichungen von den theoretischen Werten sind auf die schon bei der Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung festgestellten Anwesenheit von wahrscheinlich aus der Luft stammenden Stickstoff zurückzuführen.

5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so ergibt sich für den gesamten Reaktionsverlauf folgendes Bild, dessen kürzester Ausdruck in nachfolgenden beiden Diagrammen (V und VI) gegeben ist.

Die SO_2 -Kurve, die wohl ein Maß für die tatsächliche Oxydationswirkung (Sauerstoffverbrauch) darstellt, zeigt gleich am Beginn der Reaktion, also noch bei relativ niederen Temperaturen ein Maximum. Die ersten 15 bis 30 Minuten der Reaktion kommen nicht in Betracht, da hier das Bild durch die in der Apparatur vorhandene Luft verzerrt erscheint. Dann sinkt die SO_2 -Kurve von 100 bis 250° (15 bis 75 Minuten) erst rascher, dann langsamer und verläuft dann von der 75 bis zur 165 Minute nahezu horizontal. Erst etwa von dem Ende der dritten Stunde an macht sich ein stärkerer Abfall bemerkbar.

Ganz anders die CO_2 -Kurve: hier zeigt sich ein allmählicher Anstieg von 225 bis 300° (zweite Stunde), dann folgt bei gleichbleibender oder nur mehr wenig ansteigender Temperatur ein deutliches Minimum (dritte Stunde) und dann erhebt sich die CO_2 -Kurve wieder zur vorangegangenen Höhe, bis zum Ende der Reaktion konstant bleibend.

Der Gasrest endlich — wie gezeigt wurde, der Hauptsache nach aus CO bestehend — hält sich 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden auf der geringen Höhe von 6 bis 8% des Gesamtgasvolumens und steigt dann ständig, gegen Ende der Reaktion 30% und darüber erreichend.

Hinsichtlich der Gesamtoxydationswirkung aber zeigt sich, daß die SO_2 -Kurve, das Maß des Sauerstoffverbrauches von einem Maximum von fast 80% nach der ersten halben Stunde bis zu einem

Minimum von rund 30% absinkt, während gerade dann die CO_2 - und CO -Entwicklung ihre Maxima aufweisen.

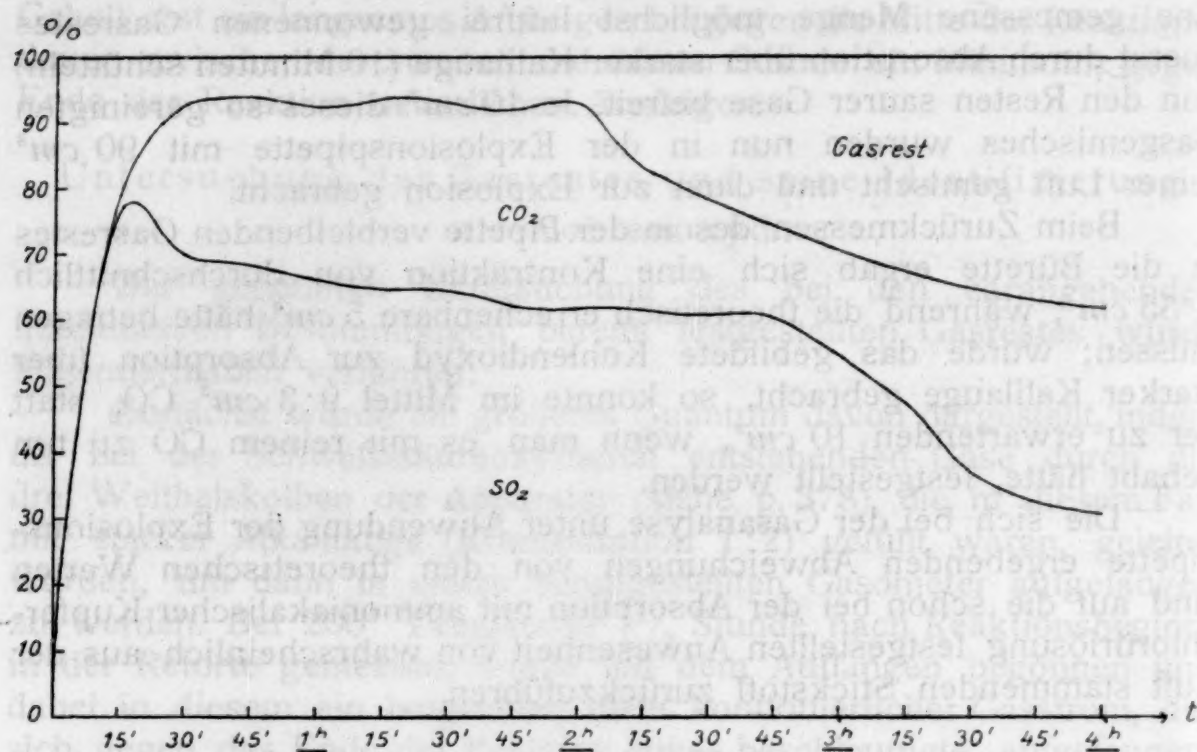


Fig. 6. Diagramm V.

Obwohl wir uns der verschiedenen, unserer Untersuchung anhaftenden Schwächen vollauf bewußt sind, möchten wir doch noch einiges über die Schlüsse sagen, die sich unseres Erachtens nach ziehen lassen.

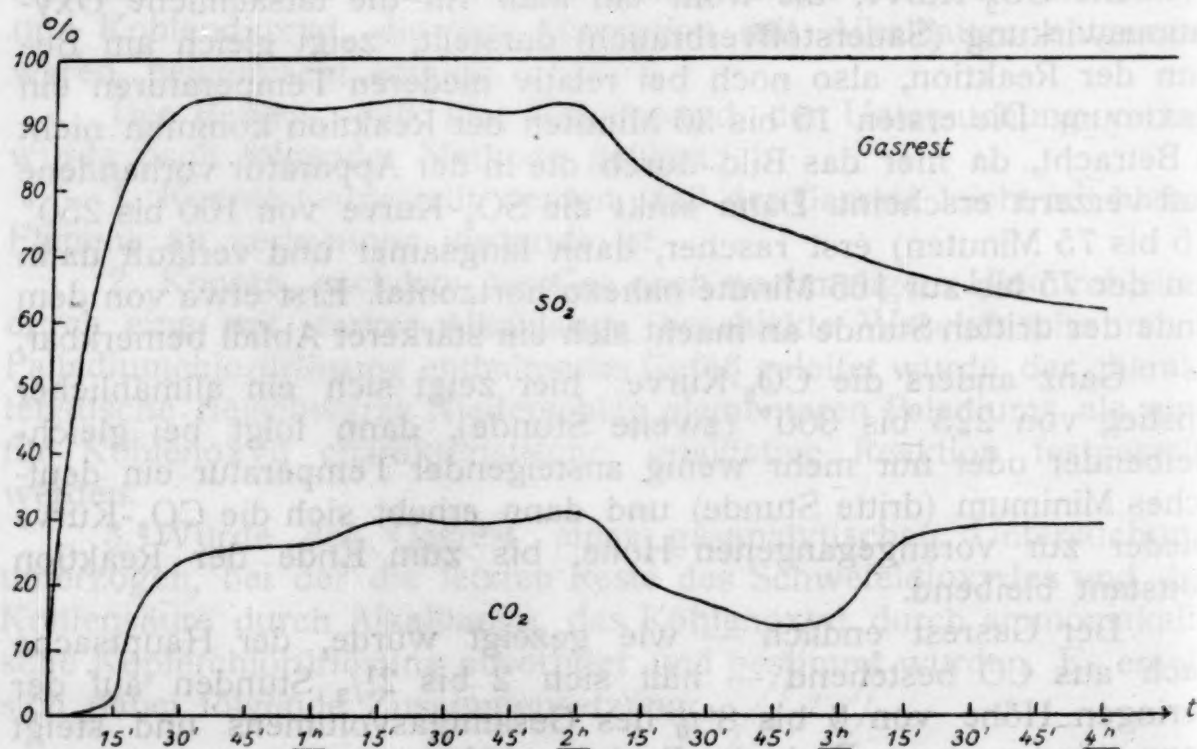


Fig. 7. Diagramm VI.

Die Holzkohle ist sicherlich ein Gemenge sehr komplizierter, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen.

Inwieweit in derselben aromatische Kerne präformiert sind, kommt für uns erst in zweiter Linie in Betracht; uns interessierte in erster Linie die Frage nach der Gewinnbarkeit von Polycarbonsäuren. Die Arbeiten von Verneuil,¹ das Patent von Read Holliday-Silberrad,² endlich die Untersuchung von H. Meyer³ und eigene Untersuchungen⁴ liefern den Nachweis, daß die Pyromellithsäure sicher nur zum Teil — wenn überhaupt — primär bei der Oxydation von Holzkohle entsteht, sondern sich zum Großteil sekundär beim Destillieren aus Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und vielleicht auch aus anderen Polycarbonsäuren oder Ketopolycarbonsäuren bildet. Wie uns scheinen will, werden nun diese Befunde durch die vorliegenden Versuche wesentlich ergänzt. Wir sehen aus unseren Kurven, wie zuerst die Oxydationswirkung ohne größere CO_2 - oder CO -Abspaltung einsetzt. Offenbar werden Ringsysteme gespalten, Seitenketten oxydiert, Substanzen dehydriert. Dann folgt das Stadium vermehrter CO -Entwicklung und verminderter CO_2 -Entwicklung. Man könnte diese Kohlenoxydentwicklung auf Reaktionen, die unter Abspaltung von Kohlenoxyd vor sich gehen, zurückführen, es müßte aber auch noch an die Möglichkeit gedacht werden, ob nicht bei den in der Reaktion auftretenden Temperaturen am Kontakt schon eine Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd eingetreten sein könnte. Gegen Ende der Reaktion dem Stadium der destillierenden Pyromellithsäure zeigt sich ein Minimum an Oxydationswirkung, aber das Maximum des Zerfalles der organischen Substanz unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd.

Wir beabsichtigen unsere Versuche mit Hinblick auf bessere Isolierungsmöglichkeiten von Polycarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren auf Grund des gewonnenen Einblickes fortzuführen.

¹ Compt. rend., 118, 195 (1894); 132, 1342 (1901). Bull. soc. chim., 25, 684 (1901).

² D. R. P. Nr. 214, 252.

³ Monatshefte für Chemie, 35, 163, 475 (1914).

⁴ Ann., 428, 286 (1922).

weitest in der Regel angenommen wird, dass die Oxydation von Holzkohle mit Stickstoff in zwei Stufen abläuft. In der ersten Stufe wird die Kohle durch Stickstoffoxyd (NO) oxydiert, welches dann zu Stickstoffdioxid (NO₂) oxydiert wird. In der zweiten Stufe wird die Kohle durch Stickstoffdioxid (NO₂) oxydiert, welches dann zu Stickstofftrioxid (NO₃) oxydiert wird. Die Oxydation von Holzkohle mit Stickstoff ist ein sehr komplexer Prozess, der von vielen Faktoren abhängt, wie z. B. der Temperatur, der Konzentration des Stickstoffs und der Art der Kohle. Die Oxydation von Holzkohle mit Stickstoff ist ein sehr wichtiger Prozess, da er die Bildung von Stickstoffoxiden (NO_x) verhindert, die eine wichtige Ursache für die Luftverschmutzung sind. Die Oxydation von Holzkohle mit Stickstoff ist ein sehr wichtiger Prozess, da er die Bildung von Stickstoffoxiden (NO_x) verhindert, die eine wichtige Ursache für die Luftverschmutzung sind.

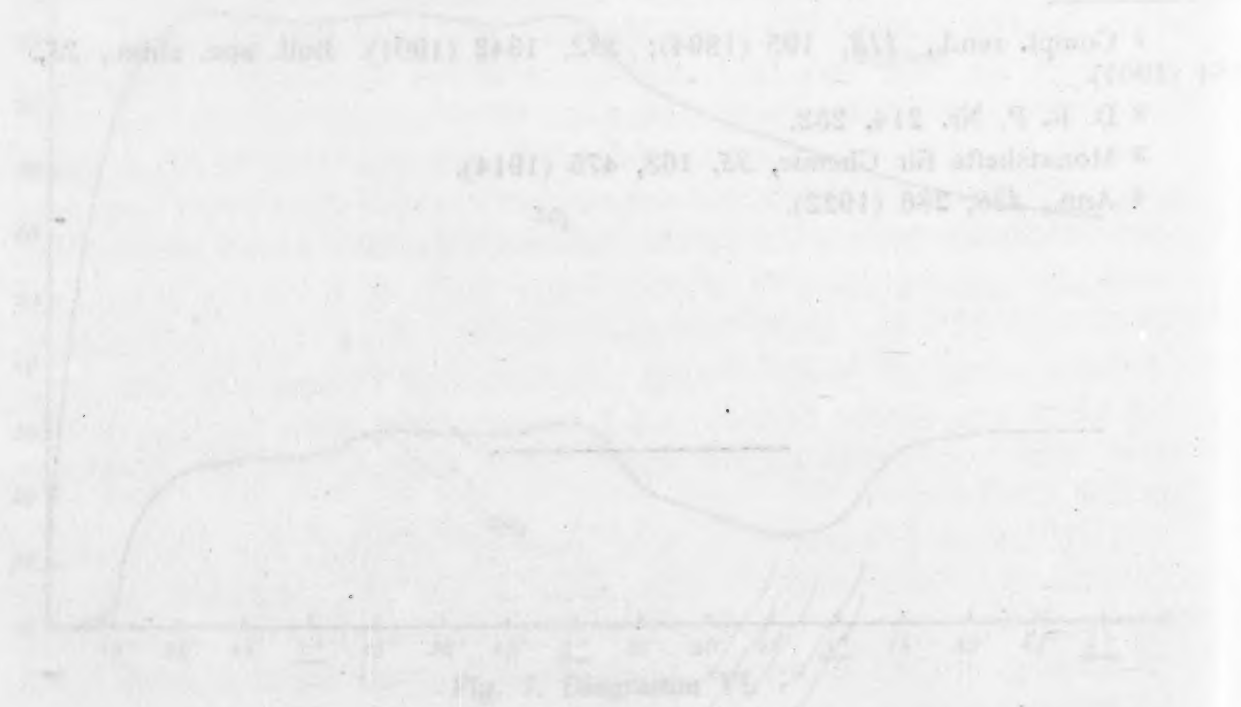


Fig. 1. Diagramm der Konzentrationen von CO, NO und NO₂ über die Zeit.

nung
ande
gena
dime
führ
die
blieb
Erge
zuse
erste
Betr
Wah
von
um
liche
ange
führ
die

der
phen
dime
diese
erha
ange
keine
Vers

1, 2, 4
Ferra
uns F
Z. 19

CH

Zur Kenntnis im Phenylkern substituierter Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4

Von
Franz Hernler

(VIII. Mitteilung »Über Triazole« von Karl Brunner und Mitarbeitern)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1927)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung »Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphthyl-1, 2, 4-triazolen«¹ wurde unter anderem auch über Versuche berichtet, die zu dem Zwecke der genauen Ermittlung der Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Phenyl-dimethyltriazol angestellt wurden, aber nur zu dem Ergebnis führten, daß die Nitrogruppe im Phenylrest eingetreten sei, während die Frage nach der Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern offen blieb, da diesbezüglich angestellte Versuche zu keinem positiven Ergebnis führten. Wenn auch nach der Substitutionsregel vorauszusehen war, daß der schwach basische Triazolrest als Substituent erster Ordnung wirkt, mithin in erster Linie *o*- und *p*-Stellung in Betracht kamen und rein gefühlsmäßig der letzteren die größere Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden mußte, so schien es doch von Interesse, die Eintrittsstelle experimentell festzulegen, und dies um so mehr, als bisher in der Literatur noch keine diesbezüglichen Versuche aufscheinen.² Es soll daher im folgenden über die angestellten Versuche berichtet werden, die zu dem Ergebnis führten, daß bei der Nitrierung des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 die Nitrogruppe in die *p*-Stellung zum Triazolring eintritt.

Der einfachste Weg dazu wäre nun der gewesen, mit Hilfe der Brunner'schen Triazolsynthese³ aus den drei isomeren Nitrophenylhydrazinen und Diacetamid die drei isomeren Nitrophenyl-dimethyltriazole herzustellen und zu vergleichen, mit welchem von diesen das durch direktes Nitrieren des Phenyl-dimethyltriazols erhaltene Nitroprodukt übereinstimmt. Wie schon aus der oben angeführten Abhandlung hervorgeht, führten diese Versuche zu keinem positiven Ergebnis, da trotz wiederholten Änderungen der Versuchsbedingungen keine Triazolbildung erreicht werden konnte.

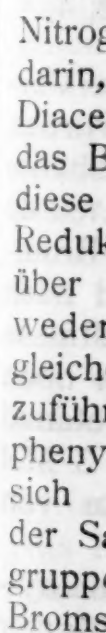
¹ Monatshefte für Chemie 1926, Bd. XLVII, p. 749.

² Dies bezieht sich auf die von uns untersuchten sauerstofffreien 1, 2, 4-Triazole, da von Phenylhydroxy-1, 2, 4-Triazolen von Young, Oddo, Ferrari, Backer und Mulder verschiedene Nitrokörper dargestellt wurden, wie uns Herr Mulder kürzlich mitzuteilen die Güte hatte. (Literatur: Soc. 71, 1897, 200; Z. 1915, 1318; Soc. 77, 224; Soc. 79, 659; Rec. 44, 1925, 1113.)

³ Monatshefte für Chemie 1915, Be. XXXVI, p. 530.

insb
schn
beid
erwä
von
sche
über
steig
Diaz
schw
gefü
vorse
modi

p-Ste
Nitri
entsp
aus
phen
grupp
Reakt
übers
Einsc
versch
Über
Schm
derse
beide



insbesondere im Schmelzpunkt übereinstimmten, auch der Mischschmelzpunkt der gleiche war und dasselbe auch bei den aus beiden dargestellten Pikraten festgestellt werden konnte. Dabei sei erwähnt, daß durch Änderung der Arbeitsweise zur Darstellung von *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 nach der Brunner'schen Synthese aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid gegenüber der in oben angeführter Abhandlung von 10% auf 78% gesteigert und der Ersatz der Amidogruppe durch Brom nur durch Diazotieren der kochenden Lösung des Amidokörpers in der schwefelsauren, Kupferbromür enthaltenden Flüssigkeit durchgeführt werden konnte, nicht aber nach der gewöhnlichen Arbeitsvorschrift von Sandmeyer oder nach der von Gattermann modifizierten Methode.

Ein dritter Weg, um die Eintrittsstelle der Nitrogruppe in *p*-Stellung zu beweisen, bestand darin, einerseits das durch direkte Nitrierung erhaltene Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 zum entsprechenden Amidokörper zu reduzieren, anderseits aber in dem aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid erhaltenem *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 das Brom durch die Amidogruppe zu ersetzen. Dies wurde mit Hilfe der Ullmann'schen Reaktion¹ durch Erhitzen des *p*-Bromphenyl-dimethyltriazols mit überschüssigem Ammoniak und Kupferbronze als Katalysator im Einschlußrohr auf 220° C. leicht erreicht. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen dargestellten Amidokörper zeigten wieder Übereinstimmung in ihren Eigenschaften, besonders was den Schmelzpunkt anbelangt, und auch der Mischschmelzpunkt lag bei derselben Temperatur. Das gleiche war auch wieder bei den aus beiden dargestellten Pikraten der Fall.

Eine vierte Möglichkeit des Beweises der Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Benzolkern in *p*-Stellung zum Triazolring bot sich darin, einerseits in dem aus dem *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid erhaltenen *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 das Brom durch die Cyangruppe zu ersetzen, beziehungsweise diese zur Karboxylgruppe zu verseifen, anderseits in dem durch Reduktion des Nitrophenyldimethyltriazol erhaltenen Amidokörper über die Diazoverbindung die Cyangruppe einzuführen und entweder das so erhaltene Nitril mit dem vorher erhaltenen zu vergleichen oder es auch in die entsprechende Karbonsäure überzuführen und auf ihre Übereinstimmung mit der aus dem *p*-Bromphenyldimethyltriazol erhaltenen Karbonsäure zu prüfen. Es zeigte sich dabei, daß der Ersatz der Amidogruppe durch Cyan nach der Sandmeyer'schen Reaktion und ihre Verseifung zur Karboxylgruppe keinerlei Schwierigkeiten bereitete und auch der Ersatz des Broms durch die Cyangruppe nach der Ullmann-Rosemund'schen

¹ Ullmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXVI (1903), p. 2382.

Rosemund, Ber. der Deutschen chem. Ges. XLII (1919), p. 1750.

Reaktion¹ leicht vor sich ging, daß dabei jedoch nicht das Nitril erhalten wurde, sondern durch das abgespaltene Ammoniak eine gleichzeitige Verseifung zur entsprechenden Karbonsäure stattfand. Die beiden so erhaltenen Karbonsäuren zeigten wieder den gleichen Schmelzpunkt, der auch für ein Gemenge der beiden Säuren bei derselben Temperatur lag. Der Ersatz des Broms durch die Karboxylgruppe hingegen mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion gelang trotz Anwendung verschiedener Katalysatoren nicht.

Ein fünfter Versuch zur Beweisführung, durch Ersatz des Broms im *p*-Bromphenyldimethyltriazol durch die Methylgruppe ein Tolyldimethyltriazol herzustellen und dieses mit den nach der Brunner'schen Synthese aus den drei isomeren Tolyldiazinen und Diacetamid leicht darstellbaren drei isomeren Tolyldimethyltriazolen zu vergleichen, blieb erfolglos, da es weder nach der Fittig'schen noch nach der Grignard'schen oder Ullmann'schen Reaktion² gelang, das Brom durch Methyl zu ersetzen.

Eine sechste Versuchsreihe wurde noch zu demselben Zweck angestellt und durch Oxydation der drei isomeren Tolyldimethyltriazole zu einer Karbonsäure zu gelangen versucht, die dann mit der bereits oben aus dem *p*-Bromphenyldimethyltriazol erhaltenen hätte in Vergleich gezogen werden können. Es zeigte sich jedoch, daß dabei die Oxydation nicht auf eine Methylgruppe beschränkt werden konnte, sondern daß sie weiter fortschritt, und es soll daher über diese noch nicht abgeschlossenen Versuche in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Experimentelles.

Darstellung von *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Die in der eingangs erwähnten Abhandlung gegebene Vorschrift³ zur Darstellung des *p*-Bromphenyldimethyltriazols wurden durch Änderung der Arbeitsweise zur Erhöhung der Ausbeute wesentlich verbessert. Nach den dort gegebenen Angaben wurde durch Einwirkung von $1\frac{1}{2}$ Mol Diacetamid auf 1 Mol *p*-Bromphenylhydrazin nur eine Ausbeute von 10% erzielt, während nach der neuen Arbeitsweise bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse die Ausbeute auf 55% gesteigert werden konnte, die sich noch durch Anwendung eines größeren Überschusses von Diacetamid erheblich steigern ließ, so daß bei der Einwirkung von 3 Mol Diacetamid auf 1 Mol *p*-Bromphenylhydrazin eine Ausbeute von fast 80% erreicht wurde.

Dabei wurden zur Darstellung des *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1, 2, 4 10.5 g *p*-Bromphenylhydrazin (1 Mol) in verdünnter

¹ Rosemund, Ber. der Deutschen chem. Ges., LII (1919), p. 1749.

² Ullmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXIV (1901), p. 2174.

³ Monatshefte für Chemie, Bd. XLVII (1926), p. 754.

Essig
partie
mit e
bad
berüc
Teil
Dämp
übers
Temp
Öl w
Zerleg
gekoc
mit 2
tion c
koche
Wass
Erkal
unbek
Äther
ihm
warm
übersä
ausge
einen
gebra
Entfer
dampf
sättigt
aufger
einen
60 cm
der le
Kolber
braune
wird r
176 b
von 1
fast w
auf die
(Kp. 4
5-triaz
Aus h
samem
5.728 m
2.850 m
6.344 m

Essigsäure gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert und portionenweise 17 g Diacetamid (3 Mol) zugegeben, der Rundkolben mit einem Kugelventil versehen und zirka 20 Stunden am Wasserbad erwärmt. Ohne das sich dabei abscheidende braune Öl zu berücksichtigen, wurde hierauf im luftverdünnten Raum der größte Teil der Essigsäure bis zu einer Temperatur der abziehenden Dämpfe von 80° C. abdestilliert, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und wieder im luftverdünnten Raum bis zur gleichen Temperatur die Destillation fortgesetzt. Das zurückbleibende braune Öl wurde hierauf in Salzsäure (spez. Gew. 1.1) gelöst und zur Zerlegung des gebildeten Hydrazides am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit starker Natronlauge übersättigt, mit 250 cm³ Fehling'scher Lösung versetzt, zur vollständigen Reduktion des *p*-Bromphenylhydrazin 5 Stunden unter Rückflußkühlung am kochenden Wasserbad erwärmt und hierauf durch Einleiten von Wasserdampf das gebildete Brombenzol abgetrieben. Nach dem Erkalten wurde zunächst die noch tiefblau gefärbte Flüssigkeit, unbekümmert um das abgeschiedene Kupferoxydul, zweimal mit Äther ausgeschüttelt, dann das Kupferoxydul samt dem noch von ihm eingeschlossenen Öl abfiltriert, unter Durchleiten von Luft in warmer, starker Salzsäure gelöst, nach dem Filtrieren mit Ammoniak übersättigt und nach dem Erkalten nochmals dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden in einen zur Wasserdampfdestillation geeigneten Fraktionierkolben gebracht, der Äther abdestilliert, mit Wasser versetzt und zur Entfernung des aus dem Ammoniak stammenden Pyridins Wasserdampf eingeleitet. Hierauf wird das braune Öl nach Zugabe gesättigter Kochsalzlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen und mit Hilfe eines Tropftrichters in dem Maße in einen auf dem Wasserbad erwärmten Claissenkolben von zirka 60 cm³ Inhalt gebracht, als der Äther abdestilliert. Zur Entfernung der letzten Spur Äther und von wenig Feuchtigkeit wird der heiße Kolben mehrmals an der Saugpumpe evakuiert, wodurch auch das braune Öl leicht zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird nun bei 9 mm Druck der Destillation unterworfen, wobei bei 176 bis 178° C. eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit in der Menge von 11 g erhalten wird, die bereits bei geringer Abkühlung zu einer fast weißen Krystallmasse erstarrt. Ausbeute 77.73%, berechnet auf die angewandte Menge *p*-Bromphenylhydrazin. Aus Petroläther (Kp. 45 bis 55° C.) krystallisiert das *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in farblosen Krystallblättchen vom Fp. 93 bis 94° C. Aus höher siedendem Petroläther krystallisiert es bei sehr langsamem Erkalten in farblosen Nadeln.

5.728 mg Substanz gaben 10.084 mg CO₂ und 2.088 mg H₂O (nach Pregl).

2.850 mg » » 0.432 cm³ N (717 mm, 22° C.) (nach Pregl).

6.344 mg » » 4.748 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: C 47·62, H 4·00, N 16·67, Br 31·71%;
 gef.: C 48·01, H 4·08, N 16·55, Br 31·85%.

Der Schmelzpunkt des Pikrates dieses *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4, hergestellt durch Ausfällen einer ätherischen Lösung wiederholt umkrystallisierten Bromproduktes mit einer ätherischen Lösung reiner Pikrinsäure wurde gegenüber der früheren Angabe um 2° höher gefunden, nämlich bei 166 bis 167° C.

4·068 mg Substanz gaben 6·026 mg CO_2 und 1·034 mg H_2O (nach Pregl).
 4·326 mg „ „ 0·696 cm^3 N (710 mm, 22°C.) (nach Pregl).
 8·392 mg „ „ 3·303 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$: C 39·91, H 2·72, N 17·47,
 Br 16·61%;
 gef.: C 40·40, H 2·84, N 17·39, Br 16·75%.

Trotz der beiden etwas zu hoch liegenden Kohlenstoffwerte liegt hier zweifellos reines *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol vor.

Ersatz der Amidogruppe im Amidophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 durch Brom.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Brom mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaktion gelang nach der gewöhnlichen Arbeitsweise nicht, auch nicht nach der von Gattermann modifizierten Methode, wohl aber gelang die Bromierung, wenn die Diazotierung und der Ersatz der Diazogruppe in einer Reaktion durchgeführt wurden, also durch Zugabe der Nitritlösung zur kochenden, schwefelsauren, Kupferbromür enthaltenden Lösung des Amidokörpers.

Zu diesem Zweck wurden 8 g krystallisiertes Kupfersulfat ($\frac{1}{2}$ Mol) in 25 cm^3 Wasser gelöst, 6 g Kupferpulver, erhalten durch Reduktion von gepulvertem Kupferoxyd im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur und 6 g Kupferwolfe, die sich zu diesem Zweck sehr gut eignet (zusammen $2\frac{1}{2}$ Mol Cu), zugegeben, mit einer Lösung von 22·5 g Kaliumbromid (3 Mol) in 40 cm^3 Wasser und mit 14 cm^3 konz. Schwefelsäure (2 Mol) versetzt, der Kolben mit Steigrohr versehen und $1\frac{1}{2}$ Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird eine Lösung von 12 g des Amidophenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4 (Fp. 183° C.) in 7 cm^3 konz. Schwefelsäure, die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt ist, versetzt, wieder zum Sieden erhitzt und in die schwach kochende Lösung unter beständigem, kräftigem Umschütteln aus einem Tropftrichter, mit zeitweiser Unterbrechung, eine Lösung von 8·8 g Natriumnitrit (2 Mol) in 25 cm^3 Wasser zugetropft, noch kurze Zeit im Sieden erhalten und hierauf heiß abgesaugt und Luft durchgeleitet.

Da durch Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure bislang nicht alles Bromphenyldimethyltriazol gewonnen werden kann, ja auf diese Weise manchmal nur ein geringer Teil davon erhalten wurde, während sich der größte Teil im Rückstand nachweisen ließ, ist es am sichersten, den Rückstand so lange mit warmer, starker Salzsäure unter Durchleiten von Luft zu behandeln, bis er fast nur mehr aus reinem Kupfer besteht, davon dann abzufiltrieren und nach Verjagen des größten Teiles der freien Salzsäure aus beiden Filtraten mit Schwefelwasserstoff das Kupfer auszufällen nach dem Filtrieren etwas einzuengen, mit Ammoniak zu übersättigen und dreimal mit Äther auszuschütteln. Die vereinigten, ätherischen Lösungen werden wieder in einen Wasserdampfdestillationskolben gebracht, der Äther abgedampft, mit Wasser versetzt und das aus dem Ammoniak stammende Pyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung versetzt, mit Äther dreimal ausgeschüttelt¹ und die vereinigten, filtrierten ätherischen Lösungen aus einem Claissenkolben von zirka 50 cm³ Inhalt abgedampft. Zurück bleibt ein braunes Öl in der Menge von 11·15 g (69·36% der Theorie), das der Destillation bei 9 mm Druck unterworfen wird. Die Hauptmenge geht bei 176 bis 178° C. als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage nach kurzem Abkühlen zu einer fast weißen Krystallmasse erstarrten Menge 9·45 g, entsprechend einer Ausbeute von 58·79% der Theorie. Aus Petroläther (Kp. 45 bis 55° C.) krystallisiert das Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in farblosen Krystallblättchen vom Fp. 93·5 bis 94° C. Auch hier kann durch Krystallisation aus höher siedendem Petroläther bei sehr langsamem Erkalten das Bromprodukt in farblosen Nadeln erhalten werden.

4·568 mg Substanz gaben 8·063 mg CO₂ und 1·644 mg H₂O (nach Pregl).

2·743 mg » » 0·413 cm³ N (712 mm, 18° C.) (nach Pregl).

6·539 mg » » 4·850 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für BrC₆H₄(CH₃)₂C₂N₃: C 47·62, H 4·00, N 16·67, Br 31·71%;
gef.: C 48·14, H 4·03, N 16·55, Br 31·56%.

Auch nach der Analysenmethode von J. Lindner² konnte bei dieser Substanz kein wesentlich besserer Kohlenstoffwert erhalten werden:

18·129 mg Substanz gaben 14·534 cm³ 0·1 norm. Ba(OH)₂ = 8·720 mg C = 48·10% C.

18·129 mg Substanz gaben 7·419 cm³ 0·1 norm. Ba(OH)₂ = 7·478 mg H = 4·12% H.

¹ Nach Abziehen des Äthers wird die wässrige Flüssigkeit neutralisiert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen desselben wird eine geringe Menge eines braunen Öls, vielleicht OH-Produkt, erhalten.

² Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 66, p. 305 (1925).

Der Mischschmelzpunkt von diesem Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 mit dem aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid erhaltenen *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 liegt bei 93 bis 94° C., und die wiedererstarrte Probe zeigt, neuerlich erhitzt, den Sp. 93 $\frac{1}{4}$ bis 94° C.

Es sind daher die beiden vorliegenden Bromprodukte identisch, und da bei dem einen die *p*-Stellung des Broms im Benzolrest bekannt ist, so muß dies auch bei dem zweiten der Fall sein, mithin auch die Amidogruppe im Amidophenyldimethyltriazol und die Nitrogruppe im Nitrophenyldimethyltriazol in *p*-Stellung sich befinden, d. h. daß bei der Nitrierung des Phenyldimethyltriazols die Nitrogruppe in *p*-Stellung eintritt.

Die ätherische Lösung dieses wiederholt umkrystallisierten Bromproduktes wurde wieder mit einer ätherischen Lösung reiner Pikrinsäure gefällt und nach dem Waschen mit Äther und Trocknen der Fp. des Pikrats bei 165 $\frac{3}{4}$ bis 167° C. gefunden.

3·151 mg Substanz gaben 4·671 mg CO₂ und 0·812 mg H₂O (nach Pregl).

3·808 mg » » 0·608 cm³ N (710 mm, 21° C.) (nach Pregl).

7·799 mg » » 3·074 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für BrC₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇: C 39·91, H 2·72, N 17·47,
Br 16·61%;

gef.: C 40·43, H 2·88, N 17·32, Br 16·77%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem früher erhaltenen *p*-Bromphenyldimethyltriazolpikrat liegt bei 165 $\frac{3}{4}$ bis 166 $\frac{1}{2}$ ° C. und es muß wieder mit Sicherheit angenommen werden, daß diese beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Pikrate identisch sind, beziehungsweise daß bei der Nitrierung des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 die Nitrogruppe im Benzolkern die *p*-Stellung zum Triazolrest einnimmt.

Ersatz des Broms im *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 durch die Amidogruppe.

Dies wurde mit Hilfe der Ullmann'schen Reaktion¹ durchgeführt, indem 1 g *p*-Bromphenyldimethyltriazol, dargestellt aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid, mit 1 g feinsten Kupferbronze und überschüssigem, konz. Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 200 bis 220° C. erhitzt wurde. Nach dem Erkalten war kein Überdruck im Rohr, ziemlich viel unveränderte Kupferbronze vorhanden und in der blaugefärbten Flüssigkeit waren große, fast farblose Kristallblättchen bemerkbar. Der Inhalt der Röhre wurde mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, aus dem Filtrat das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und

¹ Ullmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXVI (1903), p. 2382.

Rosemund, ebenda XLII (1919), p. 1750.

nach dem Abfiltrieren mit Sodalösung übersättigt, wobei sich der entsprechende Amidokörper in Krystallblättchen abschied. Nach längerem Stehen wurde abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und die Krystalle nach dem Trocknen der Sublimation im Vakuum unterworfen. Das rein weiße Sublimat zeigte den Fp. $182\frac{3}{4}$ bis $183\frac{1}{2}^{\circ}$ C., und seine Menge betrug 0.46 g, entsprechend einer Ausbeute von 61.62% der Theorie.

2.465 mg Substanz gaben 5.772 mg CO_2 und 1.382 mg H_2O (nach Pregl).

2.829 mg " " 0.788 cm^3 N (700 mm, 20° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: C 63.79, H 6.43, N 29.78%;

gef.: C 63.86, H 6.27, N 29.89%.

Das Pikrat wurde durch Ausfällen der ätherischen Lösung dieser Krystalle mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung als gelbe Krystallfällung erhalten, die nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen den Fp. $176\frac{1}{2}$ bis $177\frac{1}{2}^{\circ}$ C. zeigte.

4.357 mg Substanz gaben 7.377 mg CO_2 und 1.363 mg H_2O (nach Pregl).

2.923 mg " " 0.638 cm^3 N (704 mm, 18° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$: C 46.02, H 3.62, N 23.51%;

gef.: C 46.18, H 3.50, N 23.72%.

Der durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinn und konz. Salzsäure erhaltene Amidokörper zeigte nach der Sublimation im Vakuum rein weiße Farbe und hatte den Fp. 183° C.

3.868 mg Substanz gaben 9.029 mg CO_2 und 2.249 mg H_2O (nach Pregl).

2.639 mg " " 0.717 cm^3 N (706 mm, 17° C.) (nach Pregl).

Ber für $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: C 63.79, H 6.43, N 29.78%;

gef.: C 63.66, H 6.51, N 29.71%.

Nach der Methode von J. Lindner wurden erhalten:

20.565 mg Substanz gaben 21.88 cm^3 0.1 norm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 13.128 mg C und 63.84% C.

20.565 mg " " 13.20 cm^3 0.1 norm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1.330 mg H und 6.47% H.

Der Mischschmelzpunkt dieser beiden Amidokörper liegt bei 183 bis $183\frac{1}{2}^{\circ}$ C. und es muß daher wieder angenommen werden, daß beide identisch sind, oder mit anderen Worten, daß bei der Nitrierung des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 die Nitrogruppe in *p*-Stellung zum Triazolrest in den Benzolkern eintritt.

Das wie vorher dargestellte Pikrat der sublimierten Base zeigt den Fp. 177° C.

5.141 mg Substanz gaben 8.711 mg CO_2 und 1.613 mg H_2O (nach Pregl).

2.812 mg " " 0.610 cm^3 N (706 mm, 17° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$: C 46·02, H 3·62, N 23·51%;
ge.: C 46·21, H 3·51, N 23·72%.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate liegt bei 176¹/₂ bis 177° C., womit wieder die Identität der beiden nachgewiesen erscheint.

Ersatz der Amidogruppe im Amidophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 durch die Cyangruppe und Verseifung derselben zur Karboxylgruppe.

Darstellung des Cyanphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

5·4 g Amidophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 3·2 g Natriumnitrit diazotiert, die Diazollösung allmählich zu einer 80° C. warmen Kupfercyanür-lösung (8·33 g krystallisiertes Kupfersulfat in 40 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 11 g Cyankalium in 20 cm³ Wasser versetzt) zugeben, noch 1 Viertelstunde am Wasserbad erwärmt und bis zum Erkalten Luft durchgeleitet. Hierauf wurde mit Ammoniak übersättigt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers als braunes Öl zurückbleibende Nitril wurde zur Entfernung von eventuell gebildetem OH-Produkt in möglichst wenig Äther gelöst, wobei ein weißer Rückstand in der Menge von 0·2 g blieb, der abfiltriert, mit Äther gewaschen nach dem Trocknen an seinem Schmelzpunkt 181 bis 183° C. und seinem Stickstoffgehalt als unveränderter Amidokörper erkannt wurde.

2·944 mg Substanz gaben 0·782 cm³ N (725 mm, 19° C).

Ber.: N 29·62%;

gef.: N 29·78%.

Die davon abfiltrierte ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt,¹ die ätherische Lösung abgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers ein schwach gelbgefärbtes Öl erhalten, das beim Abkühlen strahlig krystallinisch erstarrte. Menge 2·75 g, entsprechend einer Ausbeute von 50·22% der Theorie. Dieses rohe Nitril zeigte nach mehrtägigem Stehen im Vakuum einen Fp. 68 bis 70° C.

2·135 mg Substanz gaben 0·555 cm³ N = 28·57% N (712 mm, 18° C.).

Ber. für $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: N 28·28%.

¹ Nach dem Neutralisieren der Natronlauge mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther verblieb nach dem Abdampfen nur eine geringe Menge eines braunen Öls, vermutlich aus dem OH-Produkt bestehend.

Die ätherische Lösung dieses rohen Nitrils gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung eine gelbe, krystallinische Fällung vom Fp. $143\frac{1}{2}$ bis 144° C.

5.367 mg Substanz gaben 9.415 mg CO_2 und 1.503 mg H_2O (nach Pregl).

1.762 mg » » 0.362 cm^3 N (727 mm, 22° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$: C 47.76, N 3.07, N 22.95%;
gef.: C 47.84, H 3.13, N 22.74%.

Darstellung des Karboxylphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Da die Verseifung des Nitrils weder mit 85% Schwefelsäure mit darauffolgendem Nitritzusatz noch durch Kochen mit wässriger Kalilauge gelang, wurde die Verseifung durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden 2.15 g Nitril in 10 cm^3 Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, mit 20 cm^3 alkoholischer Kalilauge von 25% und 4 cm^3 Wasser versetzt, wobei sich eine intensiv rote Färbung einstellte, die beim darauffolgenden fünfstündigen Erhitzen zum schwachen Sieden allmählich einer gelben Farbe Platz machte.

Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol am Wasserbad vertrieben und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die dabei erhaltene, schwach gelb gefärbte und aus feinen Nadeln bestehende Fällung wurde abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen aus Wasser beträgt die Menge der weißen, nadelförmigen Krystalle nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1.51 g, entsprechend einer Ausbeute von 64.1% der Theorie, und ihr Fp. liegt bei 293 bis 294° C. Sie sind leicht löslich in Alkalien, Alkohol und starker Salzsäure, sehr schwer löslich in Wasser und Äther.

Ein Teil der Säure löst sich in 6300 Teilen kaltem und in 1200 Teilen kochendem Wasser.

Die heiß bereitete ätherische Lösung gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung keine Fällung. In wenig Wasser suspendiert, tritt auf Zusatz von wenig konz. Natronlauge Lösung ein, während auf Zusatz von mehr konz. Natronlauge eine nadelförmige Krystallfällung des Natriumsalzes entsteht, die sehr leicht löslich in Wasser ist.

4.814 mg Substanz gaben 10.751 mg CO_2 und 2.114 mg H_2O (nach Pregl).

2.946 mg » » 0.521 cm^3 N (722 mm, 23° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: C 60.80, H 5.11, N 19.35%;

get.: C 60.91, H 4.91, N 19.38%.

Ersatz des Broms im *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 durch die Karboxylgruppe.

Der Ersatz des Halogens durch die Karboxylgruppe mit Magnesium und absolutem Äther und darauffolgendes Einleiten

von Kohlensäure nach der Methode von Grignard gelang nicht. Dabei war es gleichgültig, ob das Magnesium als Metallband oder als grobes oder feines Pulver angewendet wurde, woran auch ein Jodzusatz nichts änderte. Selbst die Anwendung von nach Bayer¹ mit Jod aktiviertem Magnesium, das mit käuflichem Brombenzol und absolutem Äther bereits in der Kälte stürmisch reagierte, führte nicht zum Ziel. Im letzteren Fall, also bei Anwendung von aktiviertem Magnesium und 1 cm^3 Jodmethyl auf 5 g *p*-Bromphenyldimethyltriazol in 25 cm^3 absolutem Äther, wurden nach 24stündigem Erhitzen und darauffolgendem dreistündigem Einleiten von trockener Kohlensäure in das mit einer Kältemischung abgekühlte Gemisch und darauffolgendem Zersetzen mit Eisstücken und Ansäuern mit verdünnter, eisgekühlter Salzsäure beim Stehenlassen über Nacht 1.75 g gelber, nadelförmiger Krystalle erhalten, die aber nicht die gesuchte Kohlensäure darstellten, sondern auf Grund der Analyse als Jodmethylanlagerungsprodukt, auf Grund ihrer Eigenschaften aber als jodwasserstoffsäures *p*-Bromphenyldimethyltriazol angesehen werden müssen.

7.087 mg Substanz gaben 4.181 mg AgJ (nach Pregl).

9.268 mg > > 10.027 mg AgBr AgJ (nach Pregl).

5.672 mg > > 0.558 cm^3 N (704 mm, 19° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{HJ}$: N 11.06, Br J 54.44, J 33.40%;

 " " $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{CH}_3\text{J}$: N 10.68, Br J 52.50, J 32.22%;

gef.: N 10.65, Br J 52.95, J 31.89%.

Sie sind leicht löslich in Wasser, ihre konz. wässrige Lösung gibt mit konz. Salpetersäure Rotfärbung unter Abscheidung von freiem Jod. Die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung eine gelbe, in Salpetersäure und Ammoniak unlösliche Fällung von AgJ. Die konz. wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Kalilauge ein gelbes, in Äther leicht lösliches Öl ab, dessen ätherische Lösung mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung eine gelbe Fällung gibt, die nach dem Trocknen den Fp. 166 bis 167° C. zeigt, also *p*-Bromphenyldimethyltriazolpikrat ist.

Der Ersatz des Halogens durch die Karboxylgruppe gelang aber mit Hilfe der Ullmann'schen Reaktion.² Zu diesem Zweck wurden 2 g *p*-Bromphenyldimethyltriazol (dargestellt aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid) in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Kupfercyanür und 2 g Cyankalium in möglichst wenig Wasser vermengt, 0.5 g feinste Kupferbronze zugegeben und in einem Einschmelzrohr während 10 Stunden auf 230° C. erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 70° C. war der Inhalt vollständig flüssig und kaum blau gefärbt, erstarrte aber bei einer

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XXXVIII (1905), p. 2759.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., LII (1919), p. 1749.

Temperatur von zirka 30° C. und ist dann teilweise blau gefärbt. Der Druck im Rohr ist ziemlich groß, und nach dem Öffnen ist starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Der Rückstand wird mit warmer, starker Salzsäure herausgelöst, von der Kupferbronze abfiltriert, mit Soda übersättigt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl in der Menge von 0.2 g zurück, das am Schmelzpunkt des daraus dargestellten Pikrates als unverändertes Bromprodukt erkannt wurde. Die filtrierte, stark sodaalkalische Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und nach längerem Stehen die ausgeschiedene Karbonsäure abgesaugt und mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Menge 1.14 g , entsprechend einer Ausbeute von 73.52% der Theorie. Sie ist leicht löslich in Alkalien, Alkohol und starker Salzsäure, sehr schwer löslich in Wasser und Äther. Der Fp. liegt bei 294 bis $294\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

1 Teil löst sich in zirka 6500 Teilen kaltem und 1200 Teilen heißem Wasser. Die ätherische Lösung gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung kein Pikrat.

4.190 mg Substanz gaben 9.373 mg CO_2 und 1.842 mg H_2O (nach Pregl).

2.815 mg » » 0.502 cm^3 N (704 mm , 19° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: C 60.80 , H 5.11 , N 19.35% ;
gef.: C 61.01 , H 4.92 , N 19.31% .

Die Versuche, aus dem *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 ein Tolylmethyltriazol darzustellen, scheiterten an der festen Bindung des Halogens. War schon das Mißlingen der Grignard'schen Reaktion ein Beweis dafür, so war es bei diesen Versuchen noch augenfälliger, da es weder nach der Fittig'schen Synthese durch Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Natrium Metall und absolutem Äther, noch nach der Grignard'schen Reaktion oder aber auch nach der Ullmann'schen Reaktion durch Einwirkung von Jodmethyl mit Kupferbronze als Katalysator, sei es in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung bis zu Temperaturen von 230° C. gelang, das Brom durch Methyl zu ersetzen und ein Tolyldimethyltriazol darzustellen. Es wurden lediglich ölige und harzige Produkte neben unverändertem Bromtriazol erhalten, die zum Teil in ihren Eigenschaften auf jodwasserstoffsäure Salze hinwiesen, jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnten.